



**Kemian tekniikan korkeakoulu
Kemian tekniikan koulutusohjelma**

Liisa Sarnes

**TERMOSÄHKÖISTEN OKSIDIMATERIAALIEN
ATOMIKERROSKASVATUS TEKSTIILEILLE**

**Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi diplomi-
insinöörin tutkintoa varten Espoossa 11.11.2015.**

Valvoja

Prof. Maarit Karppinen

Ohjaajat

**Apul.prof. Antti Karttunen,
DI Jussi Mikkonen**

Tekijä Liisa Sarnes

Työn nimi Termosähköisten oksidimateriaalien atomikerroskasvatus tekstiileille

Laitos Kemian laitos

Professuuri Epäorgaaninen kemia

Professuurikoodi Kem-35

Työn valvoja Professori Maarit Karppinen

Työn ohjaaja(t)/Työn tarkastaja(t) Apul.prof. Antti Karttunen, DI Jussi Mikkonen

Päivämäärä 11.11.2015

Sivumäärä 85

Kieli Suomi

Tiivistelmä

Termosähköisillä materiaaleilla voidaan muuntaa lämpötilaeroja ja hukkalämpöä sähköenergiaksi. Tämä diplomityö käsittelee termosähköisiä oksidimateriaaleja ja niiden soveltamista yhteen tekstiilien kanssa. Kirjallisuusosan tarkoituksena on kartoittaa p-tyyppin termosähköisiä oksidimateriaaleja ja etsiä potentiaalisia sovelluskohteita termosähköisille ohutkalvomoduuleille. Lisäksi kirjallisuusosassa keskitytään atomikerroskasvatustekniikan (ALD) soveltamiseen tekstiileille. Kokeellisessa osassa tavoitteena on kasvattaa kiteisiä oksidihutkalvoja tekstiileille ja tutkia kalvojen ominaisuuksia. Tarkoituksena on selvittää sopivat kasvatusparametrit ja se, miten tekstiilisubstraatti vaikuttaa materiaalin ominaisuuksiin. Lisäksi tutkitaan hybridisuperhilarakenteen ja seostamisen vaikutusta oksidin ominaisuuksiin.

Oksidimateriaalit ovat potentiaalinen vaihtoehto korvaamaan tällä hetkellä käytetyt raskaisiin metalleihin pohjautuvat termosähköiset materiaalit, koska ne kestävät korkeita lämpötiloja ja ovat ympäristöystävällisiä. Lisäksi ne mahdollistavat termosähköisten ohutkalvojen kasvattamisen esimerkiksi ALD:llä. Useille n-tyyppin termosähköisille oksidimateriaaleille on jo kehitetty melko vakiintuneet ALD-prosessit, mutta p-tyyppin materiaalit vaativat lisää tutkimusta. Potentiaalisimpia p-tyyppin termosähköisiä oksidimateriaaleja kasvatettavaksi ALD:llä ovat kupari- ja nikkelioksidit. Ohutkalvomoduulit tuovat mukanaan monia etuja, kuten pienen tilavuuden ja korkean tehoteheyden. Niiden potentiaaliin sovelluskohteisiin kuuluvat muun muassa erilaiset jäähdytys- ja generaattorisovellukset, kuten hybridiaurinkokennot, implantoitavat lääketieteelliset laitteet ja puettava elektronikka. Puettavaan elektronikkaan liittyy ajatus ohutkalvojen kasvattamisesta suoraan tekstiilille. Polymeerien pinnoittaminen ALD:llä on melko uusi tutkimuskohde ja se sisältääkin paljon tuntemattomia ilmiöitä, sillä polymeerisubstraattien pinnat eroavat paljon yleisesti käytetyistä kiinteistä substraateista. Lisäksi tekstiilien tyypillisesti erittäin huokoinen rakenne vaikeuttaa ALD:tä entisestään.

Diplomityön kokeellisessa osassa onnistuttiin todistetusti kasvattamaan kiteistä sinkkioksidia sekä puuvillaiselle tekstiilille että langalle. Tämä todistettiin röntgendiffraktiomittausten avulla. Tulosten perusteella sekä dietyylisinkin että veden optimaaliseksi pulssiajaksi määritettiin 1,5 s ja huuhteluajaksi 10 s. Sinkkioksidia myös seostettiin alumiinilla ja lisäksi sen rakennetta muokattiin hybridisuperhilaksi lisäämällä rakenteeseen säännöllisesti orgaanisia kerroksia. Ohutkalvoista tutkittiin niiden rakenteellisia, termosähköisiä ja tekstiilin käytön kannalta olennaisia ominaisuuksia. Tulosten perusteella sekä hybridisuperhilarakenne että seostaminen parantavat sinkkioksidin termosähköisiä ominaisuuksia.

Avainsanat termosähköisyys, oksidimateriaali, atomikerroskasvatus, ALD, tekstiili, puuvilla

Author Liisa Sarnes

Title of thesis Atomic layer deposition of thermoelectric oxide materials on textiles

Department Department of chemistry

Professorship Inorganic chemistry

Code of professorship Kem-35

Thesis supervisor Professor Maarit Karppinen

Thesis advisor(s) / Thesis examiner(s) Asst. prof. Antti Karttunen, M. Sc. Jussi Mikkonen

Date 11.11.2015

Number of pages 85

Language Finnish

Abstract

Thermoelectric materials can transform temperature differences and waste heat into electricity. This master thesis deals with thermoelectric oxide materials and combining them with textiles. The aim of the literature review is to survey p-type thermoelectric oxide materials and look for potential applications for thermoelectric thin film modules. In addition, the literature review will focus on applying atomic layer deposition (ALD) on textiles. In the experimental part, the aim is to deposit crystalline oxide thin films on textiles and investigate the properties of the films. The purpose is to find out suitable deposition parameters and the effect of the textile substrate on the properties of the material. In addition the effect of hybrid superlattice structure and doping to the properties of oxide is investigated.

Oxide materials are potential option to replace thermoelectric materials based on heavy metals that are currently in use because they can handle high temperatures and are environmentally friendly. In addition they enable the deposition of thermoelectric thin films for example by using ALD. There have already been developed well-established ALD-processes for many n-type thermoelectric oxide materials but p-type materials require more research. The most potential p-type thermoelectric oxide materials to be deposited by ALD are copper and nickel oxides. Thin film modules bring many advantages, such as small volume and high power density. Different kinds of refrigeration and generation applications such as hybrid solar cells, implantable medical devices and wearable electronics are potential application areas for them. Wearable electronics includes the possibility of depositing thin films directly on textile. Application of ALD on polymers is a quite new area of study and it includes lots of unknown phenomena because surface of the polymer substrate differs from widely used solid substrates. In addition textiles typically have very porous structure which makes ALD even more difficult.

In the experimental part of the thesis, crystalline zinc oxide was successfully deposited on both cotton textile and yarn. This was proved by x-ray diffraction measurements. According to the results, the optimal pulse and purge lengths were determined to be 1,5 s and 10 s for both diethyl zinc and water. Zinc oxide was also doped with aluminum and its structure was transformed into a hybrid superlattice by depositing organic layers at regular intervals. Structural, thermoelectric and practical properties of the thin films deposited on textiles were investigated. According to the results, both the hybrid superlattice structure and doping improve thermoelectric properties of zinc oxide.

Keywords thermoelectricity, oxide materials, atomic layer deposition, ALD, textile, cotton

Alkusanat

Diplomityö on tehty Aalto-yliopistolle Kemian tekniikan korkeakoululle yhteistyössä Taiteiden ja suunnittelun korkeakoulun kanssa. Työssä hyödynnettiin myös Aalto-yliopiston Nanomikroskopiakeskuksen (Aalto-NMC) tiloja. Haluan kiittää Kemian tekniikan korkeakoulun epäorgaanisen kemian osaston henkilökuntaa, josta moni neuvoi minua työni aikana reaktorin ja mittalaitteiden käytössä. Lisäksi kiitän yhteistyöstä Taiteiden ja suunnittelun korkeakoulusta toista ohjaajaani DI Jussi Mikkosta ja tohtorikoulutettava Riikka Townsendia.

Erityiskiitoksen lausun ohjaajalleni apulaisprofessori Antti Karttuselle, joka opasti ja antoi minulle hyviä neuvoja työhöni liittyen. Suuret kiitokset myös valvojalleni professori Maarit Karppiselle.

Espoossa 11.11.2015

Liisa Sarnes

Sisällysluettelo

1	Johdanto.....	1
	KIRJALLISUUSOSA.....	3
2	Termosähköisyys	3
2.1	Termosähköisyyteen liittyvät ilmiöt	4
2.2	Termosähköisten materiaalien tehokkuus	7
2.3	Termosähköinen moduuli	9
3	Termosähköiset oksidimateriaalit	12
3.1	Siirtymämetallioksidit	16
3.2	P-typin oksidimateriaalit	19
3.3	Oksidimateriaalien ominaisuuksien muokkaaminen.....	28
3.4	Oksidimateriaalien atomikerroskasvatus.....	31
4	Termosähköiset ohutkalvomodulit.....	34
4.1	Ominaisuudet	35
4.2	Sovelluskohteet	38
5	Atomikerroskasvatus tekstiileille.....	43
5.1	Tekstiilien rakenne ja ominaisuudet.....	44
5.2	Kalvon kasvuun vaikuttavat tekijät.....	45
5.3	Muut haasteet	48
	KOKEELLINEN OSA	50
6	Kokeellisen tutkimuksen tavoitteet.....	50
7	Näytteiden valmistus ja karakterisointi	52
7.1	Näytteiden valmistus	52
7.2	Röntgendiffraktio.....	57
7.3	Röntgenfluoresenssi	57
7.4	Pyyhkäisyelektronimikroskooppi.....	58
7.5	Resistiivisyys	59
7.6	Seebeck-vakio.....	60
7.7	Käytännön ominaisuudet	60
7.8	Luminesenssi	61

8	Tutkimustulokset ja niiden tarkastelu	62
8.1	Sinkkioksidin kiteisyys	62
8.2	Sinkin ja alumiinin määrä	67
8.3	Tekstiilin rakenne	69
8.4	Sähkönjohtavuus	70
8.5	Seebeck-vakio	74
8.6	Termosähköisten ominaisuuksien yhteenveto	75
8.7	Ulkonäkö sekä kosteuden ja mekaanisen rasituksen kestävyys	78
8.8	Langalle kasvattaminen	80
9	Yhteenveto ja johtopäätökset	83
10	Jatkotutkimusehdotukset	85

Lyhenteet ja symbolit

ALD	atomikerroskasvatus (<i>atomic layer deposition</i>)
DEZ	dietyylisinkki
GIXRD	ohutkalvoröntgendiffraktio (<i>grazing incidence X-ray diffraction</i>)
HQ	hydrokinoni
IR	infrapunaspektroskopia (<i>infrared spectroscopy</i>)
MLD	molekyylikerroskasvatus (<i>molecular layer deposition</i>)
PCR	polymeraasiketjureaktio (<i>polymerase chain reaction</i>)
SEM	pyyhkäiselektronimikroskooppi (<i>scanning electron microscope</i>)
TEM	läpäiselektronimikroskooppi (<i>transmission electron microscopy</i>)
TMA	trimetyylialumiini
XPS	fotoelektronispektroskopia (<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)
XRD	röntgendiffraktio (<i>X-ray diffraction</i>)
XRF	röntgenfluoresenssi (<i>X-ray fluorescence</i>)
ΔV	jännite-ero [V]
ΔT	lämpötilaero [K]
q	lämpömäärä [W]
I	sähkövirta [A]
τ	Thomson-kerroin [$\text{W m}^{-1} \text{A}^{-1} \text{K}^{-1}$]
Z	hyvyysluku [K^{-1}]
T	absoluuttinen lämpötila [K]
ZT	yksikötön hyvyysluku

S	Seebeck-vakio [V K^{-1}]
σ	sähkönjohtavuus [S m^{-1}]
$S^2\sigma$	tehokerroin [$\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2}$]
κ	lämmönjohtavuus [$\text{W K}^{-1} \text{m}^{-1}$]
T_h	kuuman pään lämpötila [K]
T_c	kylmän pään lämpötila [K]
T_m	kuuman ja kylmän pään keskilämpötila [K]
Δ	kidekentän jakautuminen
P	elektronien pariutuminen
RT	huoneenlämpötila [K]

1 Johdanto

Energian tarve maapallolla kasvaa jatkuvasti ja tämä luonnollisesti lisää tarvetta kestäville ja puhtaille energianlähteille globaalin lämpenemisen ja ilmastonmuutoksen jatkumisen estämiseksi. Vihreitä ja uusiutuvia energianlähteitä tällä hetkellä ovat esimerkiksi aurinko-, tuuli- ja vesivoima sekä biomassa. Uusimpia tulokkaita näiden energianlähteiden joukkoon ovat termosähköiset materiaalit, joiden tutkimus on lisääntynyt paljon viimeisen reilun kymmenen vuoden aikana. Termosähköiset materiaalit voivat mahdollisesti tulevaisuudessa mullistaa koko energiantuotantomme, koska ne kykenevät muuttamaan lämpöenergiaa sähköenergiaksi. Termosähköisten materiaalien avulla voidaan siis hyödyntää lähes kaikkialla syntyvää hukkalämpöä energian tuottamiseksi. Hukkalämpöä, jolla ei ole käytännöllistä sovellusta, vapautuu ympäristöön muun muassa auringon säteilyenergiana, geotermisenä lämpönä sekä teollisuuden ja autojen pakokaasujen mukana. Hukkalämpöä voidaan toki käyttää suoraan termisenä energiana muihin prosesseihin, mutta termosähköisten materiaalien kyky muuttaa lämpöenergia sähköksi on kuitenkin merkittävä ominaisuus. [1]

Tehokkaiden termosähköisten materiaalien kehitys ja karakterisointi on merkittävä aihe kiinteiden aineiden soveltavassa tutkimuksessa. Termosähköisiä materiaaleja käytetään jo kaupallisesti, mutta vielä lähinnä vain erilaisissa jäähdyttimissä ja sensoreissa. Laajemman käytön mahdollistamiseksi tehokkaampien ja ympäristöystävällisten materiaalien tutkiminen on tällä hetkellä suuren mielenkiinnon kohteena. Erityisesti termosähköisillä oksidimateriaaleilla on useita loistavia ominaisuuksia, kuten korkean lämpötilan stabiilius ja ympäristöystävällisyys, joiden ansiosta ne osoittavat suurta potentiaalia käytettäväksi tulevaisuudessa. [2] Oksidimateriaaleja on lisäksi melko helppo kasvattaa myös ohutkalvoina, esimerkiksi atomikerroskasvatustekniikan (*Atomic layer deposition*, ALD) avulla. Ohutkalvot mahdollistavat termosähköisille materiaaleille monia uusia sovelluskohteita ja niillä on myös huomattavasti korkeampi tehotiheys kuin nykyisillä selvästi paksummilla

bulkkimateriaaleilla. [3] Termosähköiset ohutkalvot voivat siis tulevaisuudessa olla merkittävässä asemassa teknologian kehityksessä. Niiden käyttöä suunnitellaan muun muassa puettavaan elektroniikkaan, mutta potentiaalisia sovelluskohteita riittää toki loputtomiin.

Tämä diplomityö käsittelee termosähköisiä oksidihutkalvomateriaaleja ja niiden soveltamista yhteen tekstiilien kanssa. Kirjallisuusosan tarkoituksena on kartoittaa potentiaalisia p-tyypin termosähköisiä oksidimateriaaleja ja etsiä mahdollisia sovelluskohteita termosähköisille ohutkalvomoduuleille. Lisäksi kirjallisuusosassa keskitytään ALD-tekniikan soveltamiseen tekstiileille. Kokeellisessa osassa tavoitteena on onnistua kasvattamaan kiteistä oksidihutkalvoa tekstiileille ja tutkia kalvon ominaisuuksia. Tarkoituksena on selvittää sopivat kasvatusparametrit ja se, miten tekstiilisubstraatti vaikuttaa materiaalin rakenteellisiin ja termosähköisiin ominaisuuksiin. Lisäksi tutkitaan hybridisuperhilarakenteen ja seostamisen vaikutusta ohutkalvon ominaisuuksiin.

KIRJALLISUUSOSA

2 Termosähköisyys

Termosähköinen ilmiö on noussut suureksi mielenkiinnon kohteeksi erityisesti viimeisen reilun kymmenen vuoden aikana. Tänä aikana termosähköisten materiaalien ymmärtämisessä ja suorituskvyvyssä on saavutettu huomattavaa edistystä ja kehitys jatkuu edelleen [4]. Termosähkö perustuu suoraan yhteyteen lämpö- ja sähköenergian välillä, sillä termosähköisten materiaalien avulla lämpötilaero pystytään muuntamaan syntyvän jännitteen avulla sähköksi ja päinvastoin [5]. Termosähköisiä materiaaleja voidaan siis käyttää sähköntuotantoon ottamalla talteen hukkalämpöä ja muuttamalla se sähköksi. Toinen vaihtoehto on käyttää termosähköisiä materiaaleja jäähdyttämiseen tai lämmittämiseen sähköntuotantoon nähden käänteisellä ilmiöllä. Termosähkö voi siis tulevaisuudessa mullistaa koko energiantuotantomme, rajoittaen riippuvaisuuttamme fossiilisista polttoaineista ja samalla vähentäen kasvihuonekaasujen syntymistä. [4, 5]

Termosähköisiä materiaaleja voidaan käyttää useissa erilaisissa sovelluskohteissa, kuten hukkalämmön talteenotossa, lämpötilan mittaamisessa, ilmastoinneissa ja pakastimissa [6]. Termosähköisillä laitteilla on monipuolisten sovellusten lisäksi useita etuja, jotka tekevät niistä vieläkin merkittävämpiä tutkimuskohteita. Ne toimivat kiinteässä olomuodossa, eivät sisällä liikkuvia osia, niiden toiminta on hiljaista, eivätkä ne vaadi kunnossapitoa [7]. Termosähköisessä sähköntuotannossa ei myöskään havaita skaalaus-efektiä siirryttäessä kilowateista milliwattien luokkaan [1]. Tämä tarkoittaa käytännössä sitä, että termosähköiset materiaalit säilyttävät tehokkuutensa huolimatta niiden koosta tai tehotasosta, mikä on merkittävä etu verrattuna tyypillisiin mekaanisiin moottoreihin. Lisäksi niiden aiheuttama ympäristövaikutus on oikein valituilla materiaaleilla vähäinen. Ympäristön kannalta oksidimateriaalit ovat erinomainen vaihtoehto. Termosähköiset laitteet ovat myös erittäin luotettavia, koska termosähkö ei perustu kemiallisiin reaktioihin, joista voisi

aiheutua sivureaktioita tai materiaalien kulumista [6, 7]. Nämä ominaisuudet tekevät termosähköisistä laitteista erityisen sopivia sovelluksiin, joissa korjaustyöt ovat vaikeita tai jopa mahdottomia, kuten esimerkiksi avaruusluotaimissa [6]. Suurimpina ongelmina ovat termosähköisten materiaalien toistaiseksi alhainen tehokkuus ja suuret pääomakustannukset, jotka rajoittavat huomattavasti niiden soveltamista käytännössä. Kaupallisesti termosähköisiä materiaaleja käytetään tällä hetkellä lähinnä pienitehoista jäähdytystä ja sähköntuottoa vaativissa sovelluksissa, kuten virvokkeiden viilentämisessä ja laserdiodien jäähdyttämisessä. Termosähköisten materiaalien tehokkuuden parantaminen avaisi lukuisia uusia sovelluskohteita, kuten suuren mittakaavan hukkalämmön hyödyntämisen. [7]

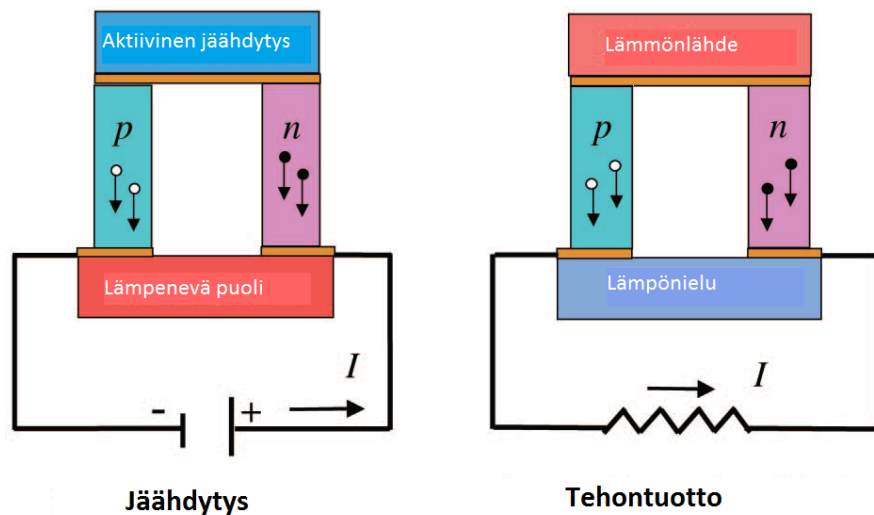
2.1 Termosähköisyyteen liittyvät ilmiöt

Termosähköisyys tarkoittaa suoraa lämmön muuntamista sähköksi tai vastaavasti sähkön muuntamista lämmöksi. Termosähköisyys perustuu kahteen perusilmiöön, jotka ovat Seebeck- ja Peltier-ilmiö. Seebeck-ilmiö esiintyy, kun kiinteä materiaali altistetaan lämpötilagradientille. Lämpötilaero aiheuttaa varauksenkuljettajien diffuusion lämpötilagradienttia pitkin materiaalin kuumasta päästä kohti kylmää päätä, koska siellä on heikompi lämpöliike. Materiaalista riippuen varauksenkuljettajat ovat joko elektroneja tai aukkoja, joiden perusteella määräytyy syntyvän virran suunta. [5] Seebeck-ilmiöllä tarkoitetaan tämän varauksenkuljettajien diffuusion seurauksena muodostuvan konsentraatiogradientin aiheuttamaa jännite-eron syntymistä materiaalin päiden välille [2]. Jännite-ero on riippuvainen lämpötilaeron suuruudesta, sillä mitä suurempi lämpötilaero sitä enemmän varauksenkuljettajia diffundoituu lämpötilagradientin mukaisesti ja näin syntyy myös suurempi jännite-ero. Termosähköisten materiaalien avulla materiaalien ja ympäristön välinen lämpötilaero pystytään siis syntyvän jännitteen avulla muuttamaan sähköksi [5]. Thomas Johann Seebeck havaitsi tämän ilmiön vuonna 1821 kompassin neulan liikkuesssa kahden eri lämpötiloissa olevien metallien muodostaman liitoksen lähellä [4, 6].

Seebeck-ilmiön suuruutta eli syntyneen jännite- ja lämpötilaeron välistä suhdetta ($\frac{\Delta V}{\Delta T}$) kutsutaan Seebeck-vakioksi (S), joka on materiaalin sisäinen ominaisuus. Toisin sanoen jokaisella materiaalilla on sille ominainen Seebeck-vakio. Seebeck-vakion suuruus riippuu siitä, kuinka paljon energieettisiä varauksenkuljettajia diffundoituu matalampaan potentiaaliin lämpötilaeron vallitessa ennen kuin muodostuu sähkökenttä, joka estää varauksenkuljettajien liikkeen materiaalin erilämpöisten päiden välillä. Varauksenkuljettajien diffundoituminen riippuu materiaalin sähköisistä ominaisuuksista, jotka määräytyvät materiaalin koostumuksen ja rakenteen perusteella. Tyypillisesti metalleilla on erittäin alhainen Seebeck-vakio, kun taas puolijohteilla se on huomattavasti korkeampi. Tämä johtuu siitä, että metallien erittäin korkea sähkönjohtavuus estää suuren jännite-eron syntymisen. Varauksenkuljettajien nopea liike kuumen ja kylmän pään välillä nimittäin aiheuttaa jännite-eron purkautumisen lähes kokonaan ennen kuin se ehditään muuntaa sähköksi. Lisäksi metallihiloissa on usein sekä positiivisia että negatiivisia varauksenkuljettajia, joista molemmat liikkuvat kohti kylmää päätä, jolloin jännite-eroa ei edes synny. Puolijohteilla on puolestaan korkeampi resistiivisyys, jolloin jännite-ero pystytään hyödyntämään paremmin. [4] Materiaalin Seebeck-vakio voi olla positiivinen tai negatiivinen [6]. Kun korkeampi lämpötila on matalammassa potentiaalissa eli lämpötilaero ja termosähköinen jännite-ero ovat toisiaan vastaan, Seebeck-vakio on positiivinen. Vastaavasti korkeamman lämpötilan ollessa korkeammassa potentiaalissa Seebeck-vakio on negatiivinen. Tämän perusteella n-tyypin (elektronit varauksenkuljettajina) termosähköisillä materiaaleilla Seebeck-vakio on negatiivinen ja p-tyypin (aukot varauksenkuljettajina) materiaaleilla positiivinen [1].

Vuonna 1834 Jean Charles Athanase Peltier huomasi Seebeck-ilmiölle vastakkaisen ilmiön, jossa termosähköisen liitoksen yli virtaava sähkövirta saa aikaan joko liitoksen jäähtymisen tai lämpenemisen [7]. Sähkövirran suunta liitoksessa ratkaisee absorboituuko lämpö liitokseen vai hylkiikö se sitä. Tämä on termosähköisyyden toinen perusilmiö ja sitä kutsutaan Peltier-ilmiöksi. Ilmiö perustuu sähkövirran aiheuttamaan lämpövuohon, joka on varauksenkuljettajien liikkeen suuntainen. Lämpövuon

kuvaa lämpövirran tiheyttä ja sen yksikkö on W/m^2 . Peltier-ilmiö on seurausta materiaalien eri Fermi-energioista, jotka kuvaavat materiaalien kemiallista potentiaalia eli varauksenkuljettajien energiatasoja. Sähkövirran kulkiessa matalammasta potentiaalista korkeampaan potentiaaliin, alhaisemmalla energiatasolla olevia varauksenkuljettajia virittyy korkeammalle energiatasolle absorboiden energiaa ja näin jäädyttää liitosta. Päinvastaisesti sähkövirran kulkiessa korkeammasta potentiaalista matalampaan potentiaaliin lämpöä emittoituu varauksenkuljettajien siirtyessä alemmalle energiatasolle. [4] Kuvassa 1 on esitetty vielä sekä Peltier- että Seebeck-ilmiön toimintaperiaate.



Kuva 1. Jäähdytys tai lämmitys Peltier-ilmiön avulla ja tehontuotto Seebeck-ilmiöön perustuen. Muokattu lähteestä [2].

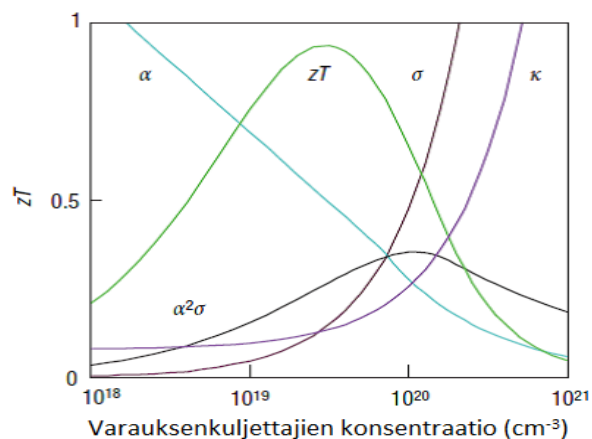
Kolmannen termosähköisyyteen liittyvän ilmiön määritteli vuonna 1855 William Thomson huomattessaan yhteyden Seebeck- ja Peltier-ilmiöiden välillä. Kun lämpötilagradientti ja sähkövirta esiintyvät materiaalissa samanaikaisesti, lämpöä joko absorboituu materiaaliin tai vapautuu siitä. Absorboituvan tai vapautuvan lämmön määrä (q) riippuu sähkövirran (I) ja lämpötilagradientin (ΔT) suuruudesta. Lämpömäärä voidaan laskea kaavalla $q = \tau I \Delta T$, missä τ on Thomson-kerroin. Positiivinen Thomson-kerroin tarkoittaa, että materiaali absorboi lämpöä ja negatiivinen puolestaan merkitsee lämmön vapautumista. [6]

2.2 Termosähköisten materiaalien tehokkuus

Termosähköisten materiaalien tehokkuutta kuvataan hyvyysluvulla (Z), joka saadaan laskettua kaavalla $Z = \left(\frac{S^2\sigma}{\kappa}\right)$ [7]. Kaavassa S on Seebeck-vakio, σ on sähkönjohtavuus ja κ on lämmönjohtavuus. Usein hyvyysluku kerrotaan absoluuttisella lämpötilalla (T), jotta saadaan yksikötön hyvyysluku (ZT). Termosähköiselle materiaalille yksikötön hyvyysluku yksi on jo erittäin hyvä ja sen uskotaan mahdollistavan kaupalliset sovellukset kyseiselle materiaalille. Tähän mennessä on raportoitu nanorakenteisia materiaaleja korkeimmillaan yksiköttömällä hyvyysluvulla noin 2,5, mutta tavoite on lähempänä kolmea, jotta myös suuren mittakaavan sovellukset olisivat mahdollisia [5]. Jotta termosähköiset laitteet saataisiin kilpailukykyisiksi suuren mittakaavan ja sähköntuottotehon sovelluksissa on siis löydettävä materiaaleja, joilla on huomattavasti korkeammat hyvyysluvut ja lisäksi niiden toimintalämpötilan tulisi olla 250 °C:n ja 1000 °C:n välillä [7]. Korkean hyvyysluvun saavuttamiseksi termosähköisillä materiaaleilla tulisi olla korkea Seebeck-vakio, jotta syntyvä termosähköinen jännite annetulla lämpötilaerolla olisi mahdollisimman suuri. Myös sähkönjohtavuuden tulisi olla korkea ulostulovirran maksimoimiseksi, mikä tapahtuu minimoimalla materiaalin sisäinen resistanssi. Sähkönjohtavuus ei saa kuitenkaan olla liian korkea, niin kuin useilla metalleilla, jotta jännite-ero ei häviä lähes kokonaan tai sitä ei edes pääse syntymään. Termosähköisen materiaalin lämmönjohtavuuden pitäisi puolestaan olla matala, jotta lämpötilaero ei häviä materiaalin päiden väliltä. Usein termosähköisten materiaalien tehokkuutta vertaillaan vain hyvyysluvun yhtälön yläkerran avulla, jota kutsutaan tehokertoimeksi ($S^2\sigma$). Tämä johtuu siitä, että lämmönjohtavuuden mittaaminen luotettavasti on usein erittäin hankalaa. [6]

Materiaalien lämmönjohtavuus koostuu pääosin varauksenkuljettajien ja fononien eli hilan värähtelyiden aiheuttamasta lämmönjohtavuudesta. Tämä tarkoittaa sitä, että sähkönjohtavuuden kasvaessa myös lämmönjohtavuus kasvaa varauksenkuljettajien kuljettaessa lämpöä mukanaan, eli termosähköisyyden kannalta ominaisuudet ovat ristiriidassa keskenään. Lämmönjohtavuuden alentamisessa onkin keskityttävä

nimenoman fononien aiheuttamaan lämmönjohtavuuteen, jotta sähkönjohtavuus ei alenisi samalla [7]. Tämän vuoksi niin n- kuin p-tyypinkin ideaalisella termosähköisellä materiaalilla tulisi olla niin sanottu "phonon-glass electron-crystal" -rakenne [8]. Puoli-johde, jossa varauksenkuljettajilla on hyvä liikkuvuus vastaa "electron-crystal" -osaa, jonka tarkoituksena on toimia hyvänä sähkönjohteena. "Phonon-glass" -osan tehtävänä taas on alentaa lämmönjohtavuutta, kuitenkin pienentämättä sähkönjohtavuutta merkittävästi. Myös sähkönjohtavuus ja Seebeck-vakio ovat vahvasti riippuvaisia toisistaan, sillä sähkönjohtavuuden kasvaessa Seebeck-vakio laskee, koska tällöin jännite-ero purkautuu nopeammin [6]. Kuva 2 havainnollistaa hyvyysluvun riippuvuutta varauksenkuljettajien konsentraatiosta. Varauksenkuljettajien konsentraation kasvaessa sähkönjohtavuus siis kasvaa, mutta samalla myös lämmönjohtavuus kasvaa, mikä ei ole toivottavaa. Seebeck-vakio puolestaan alenee varauksenkuljettajien konsentraation kasvaessa. Maksimaalisen hyvyysluvun saavuttamiseksi on siis löydettävä sovelluskohteen kannalta paras kompromissi ominaisuuksien välillä. Kuten kuvasta 2 näkyy, maksimaalinen hyvyysluku löytyy alueelta, jossa mikään yksittäinen termosähköinen ominaisuus ei ole optimoitu parhaimpaan arvoonsa.



Kuva 2. Termosähköisten materiaalien varauksenkuljettajien konsentraation vaikutus termosähköisiin ominaisuuksiin ja materiaalin hyvyyslukuun. Muokattu lähteestä [6].

Termosähköisiltä materiaaleilta vaaditut ominaisuudet riippuvat tietysti myös sovelluskohteesta. Termosähköiset sovellukset voidaan karkeasti jakaa neljään luokkaan, jotka ovat jäähdytys ja kylmäsäilytys, energian tuottaminen lämmöstä,

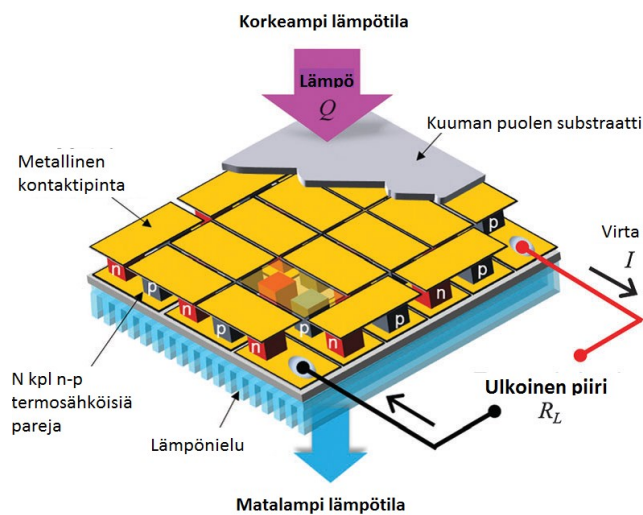
sensorit ja termosähköiset aaltolähteet. Jäähdytys- ja energiantuotantosovellukset vaativat tyypillisesti korkeaa sähkönjohtavuutta ja matalaa lämmönjohtavuutta. Sensoreissa tarvitaan puolestaan korkea Seebeck-vakio ja matala lämmönjohtavuus, mutta sähkönjohtavuuden tarve riippuu sensorin tyypistä. Termosähköiset aaltolähteet vaativat sekä korkean sähkönjohtavuuden että Seebeck-vakion ja ne hyötyvät lisäksi korkeasta lämmönjohtavuudesta. [9] Termosähköisten materiaalien sovelluskohteita käsitellään tarkemmin luvussa 4.

2.3 Termosähköinen moduuli

Termosähköinen moduuli koostuu n- ja p-tyyppin elementeistä, jotka ovat puolijohtavia materiaaleja. Yhdessä elementissä tulisi olla aina vain yhdentyyppisiä varauksenkuljettajia, koska jännite-eroa ei synny sekä negatiivisten että positiivisten varauksenkuljettajien kulkeutuessa samanaikaisesti kylmään päähän [5]. Negatiiviset elektronit toimivat varauksenkuljettajina n-tyyppin puolijohteissa, kun taas p-tyyppin materiaaleissa varauksenkuljettajina ovat positiiviset aukot. Moduulissa n- ja p-tyyppin elementit kytketään yhteen metallisen kontaktipinnan välityksellä, jolloin ne muodostavat niin sanotun termoparin. Puolijohde-elementit on liitetty sähköisesti sarjaan ja termisesti rinnan [2]. Sähköisen sarjakytken avulla yhdistetään yksittäisten elementtien synnyttämät jännitteet ja saadaan aikaiseksi suuri kokonaisjännite ulkoiseen piiriin [10]. Kun toiselle puolelle termosähköistä moduulia asennetaan lämmönlähde ja toiselle puolelle lämpönielu, syntyy lämpötilaero, jonka seurauksena varauksenkuljettajat liikkuvat kohti materiaalin kylmää päätä [6]. Tämän seurauksena syntyy sähköenergiaa Seebeck-ilmiöön perustuen. Toisaalta moduuliin tuotu sähkövirta pump-paa lämpöä toisesta päästä toiseen Peltier-ilmiön mukaisesti. Samaa termosähköistä moduulia voidaan käyttää siis sekä Seebeck- että Peltier-ilmiön synnyttämiseen [2].

Termosähköisiä moduuleja voidaan rakentaa erilaisiin muotoihin ja ne voivat olla joko paksumpia bulkkimoduuleja tai vain muutaman mikrometrin paksuisia ohutkalvomoduuleja. Ohutkalvomoduuleiden kehityksessä haasteena on se, että lämpötilaeron on säilyttävä, huolimatta kalvojen ohuudesta [2]. Tällä hetkellä kaupalliset

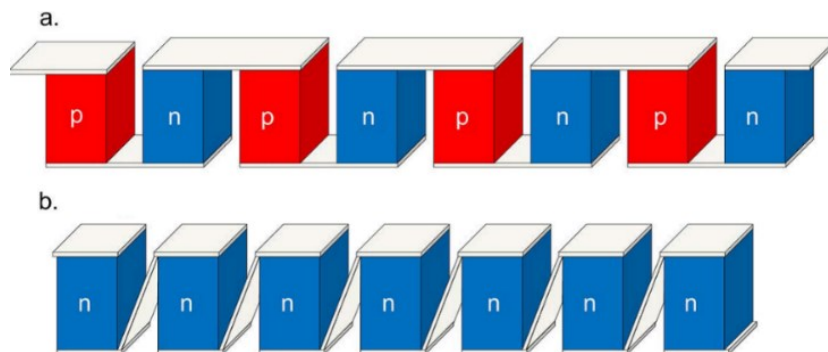
termosähköiset moduulit koostuvatkin pääasiassa bulkkimateriaaleista. Termosähköisten moduulien etuihin kuuluu niiden skaalautuvuus, eli n- ja p-tyyppin puolijohdteita voidaan kytkeä yhteen haluttu määrä ja näin määrittää sähkö- tai jäähdytysteho halutulle tasolle [6]. Kuvassa 3 on havainnollistettuna kuva termosähköisestä moduulista, joka koostuu vuorottelevista n- ja p-tyyppin termoelementeistä ja niitä yhdistävistä metallisista kontaktipinnoista. Materiaalien sisäisten ominaisuuksien lisäksi (Seebeck-vakio, resistiivisyys ja lämmönjohtavuus) termosähköisen laitteen suorituskykyyn vaikuttavat myös ulkoiset tekijät, kuten termosähköisten elementtien geometria sekä sähköiset ja termiset kontaktit moduulissa [11].



Kuva 3. Termosähköisen moduulin rakenne. Muokattu lähteestä [10].

Termosähköinen moduuli voi myös koostua vain joko n- tai p-tyyppin termosähköisestä materiaalista, jolloin puhutaan niin sanotusta single-leg –moduulista. Single-leg –moduulien suurena etuna on niiden yksinkertainen rakenne, joka vähentää lämpötilan vaihteluista moduulille aiheutuvaa lämpökuormaa [12]. Yksittäisen termoparin tuottama jännite on tässä tapauksessa alhaisempi kuin perinteisessä n- ja p-tyyppin materiaalien muodostamassa moduulissa, mutta toisaalta metallinen kontaktipinta kuumen ja kylmän pään välillä vie yleensä vähemmän tilaa, mikä auttaa minimoimaan lämmönkulkeutumisen päiden välillä [13]. Tällainen moduuli vaatii siis vain yhden tyyppisen termosähköisen materiaalin, mikä vähentää erilaisia suunnittelurajoitteita moduulin suhteen. Esimerkiksi n- ja p-tyyppin materi-

aalien mahdollisesti eroavista lämpölaajenemiskertoimista aiheutuvat ongelmat poistuvat. Single-leg –moduuleja on tähän mennessä tutkittu erittäin vähän, mutta esimerkiksi n-tyyppin magnesiumsilisidistä (Mg_2Si) on valmistettu kyseisenlainen moduuli. Tutkituissa single-leg –moduuleissa on ollut ongelmana se, että saatavaa tehoa laskee huomattavasti ulkoinen sähköinen resistanssi ja lämpövirtaukset lämpölähteestä. Tutkimusten perusteella erityisesti johtimista aiheutuvalla resistanssilla on merkittävä alentava vaikutus suorituskykyyn. Kuparijohtimella suorituskykyä on saatu parannettua huomattavasti, mutta tehotiheys single-leg –moduuleissa on silti edelleen varsin alhainen. Lämpövirtaukset aiheutuvat siitä, että yhden elementin kuuma pää on yhdistettynä viereisen elementin kylmään päähän, minkä seurauksena tämä lämpötilaero pyrkii tasoittumaan. [12] Kuvassa 4a on havainnollistettu perinteinen n- ja p-tyyppin materiaaleista koostuva termosähköinen moduuli ja kuvassa 4b pelkän n-tyyppin materiaalin muodostama moduuli.



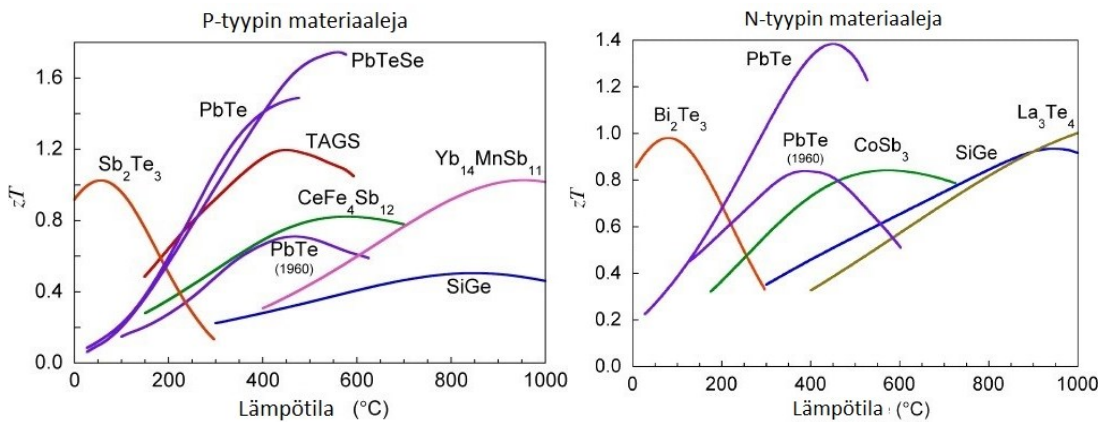
Kuva 4. a) Perinteinen n- ja p-tyyppin materiaaleista koostuva termosähköinen moduuli.
b) Pelkästä n-tyyppin materiaalista koostuva termosähköinen moduuli. Muokattu lähteestä [13].

Termosähköistä moduulia suunniteltaessa on ensin määritettävä sovellukselle sopiva operointilämpötila-alue sekä siltä vaadittava teho tai jännite. Lisäksi on mietittävä millaiset materiaaliparametrit termosähköisiltä materiaaleilta vaaditaan ja millaiset moduulin termisten ja sähköisten kontaktiominaisuuksien on oltava. Lisäksi on määriteltävä suunnitteluparametrit, kuten termoelementin pituus, poikkileikkaus-alue ja termoparien lukumäärä. Operointiparametrien määrittely tapahtuu sovelluskohteen tarpeiden perusteella. Operointiparametreja rajoittavat tietysti saavutettavissa olevat materiaaliparametrit, joita puolestaan rajoittavat saatavilla olevat

materiaalit ja moduulin valmistusmenetelmät, joiden joukosta on löydettävä parhaiten kyseiseen sovellukseen soveltuvat. Tavoitteena on tietysti täyttää halutut vaatimukset mahdollisimman hyvin alhaisimmilla mahdollisilla kustannuksilla. [14]

3 Termosähköiset oksidimateriaalit

Tällä hetkellä tehdään paljon tutkimusta, jotta löydettäisiin myrkyttömiä ja runsaasti esiintyviä termosähköisiä materiaaleja [15]. Tehokkaimmat tähän mennessä löydettyt termosähköiset materiaalit ovat jaksollisen järjestelmän happiryhmän alkuaineisiin pohjautuvia yhdisteitä, joita on koottuna kuvassa 5. Kuvassa n- ja p-tyyppin termosähköisten materiaalien hyvyyslukuja on esitetty lämpötilan funktiona. Näistä esimerkiksi vismuttiteelluuri (Bi_2Te_3) ja antimoniteelluuri (Sb_2Te_3) ovat kaupallisesti käytettyjä. Raskaita metalliseoksia ei kuitenkaan voida käyttää korkeissa lämpötiloissa (noin yli 600 °C) ja lisäksi ne ovat myrkyllisiä sekä ihmisille että ympäristölle, eli niiden mahdollinen käyttö on rajoitettua. Näiden materiaalien hyödyntämisen korkeissa lämpötiloissa estää materiaalien komponenttien helppo hajoaminen, höyrystyminen ja sulaminen. [16] Pinnan hapettumisen ja höyrystymisen estämiseksi materiaalit tarvitsisivat kalliita pinnansuojausmenetelmiä [17]. Lisäksi nämä harvinaisiin metalleihin pohjautuvat materiaalit ovat itsessäänkin kalliita ja niiden valmistusmenetelmät ovat monimutkaisia [18].

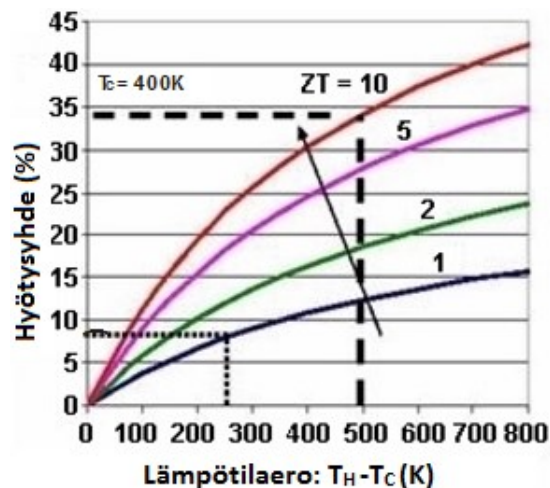


Kuva 5. N- ja p-tyyppin termosähköisten materiaalien hyvyyslukuja lämpötilan funktiona.

Muokattu lähteestä [8].

Toimintakyky korkeissa lämpötiloissa on termosähköisten sovellusten kannalta tärkeää, koska useissa sovelluskohteissa hyödynnettävän hukkalämmön lämpötila voi olla erittäin korkea. Lisäksi saavutettava lämpötilaero vaikuttaa suuresti termosähköisen generaattorin hyötysuhteeseen, joka määritetään yleisesti kaavalla (1), missä T_h ja T_c ovat kuumen ja kylmän pään lämpötilat, T_m on keskilämpötila ja ZT_m on laitteen hyvyysluku. Kaavan perusteella hyötysuhde on siis riippuvainen materiaalien hyvyysluvusta ja lämpötilaerosta päiden välillä. Korkean lämpötilan kestämisen merkitys nähdään hypoteettisen esimerkin avulla, jossa kuumen pään lämpötilan (T_h) ollessa 400 K hyvyysluku yksi vastaa 5 %:n hyötysuhdetta, kun 900 K:ssä vastaava hyötysuhde on 15 %. Tässä tapauksessa kylmän pään (T_c) oletetaan olevan huoneenlämpötilassa (300 K). [1] Kuvassa 6 on esitetty hyötysuhteen riippuvuus lämpötilaerosta päiden välillä termosähköisten materiaalien eri hyvyysluvuilla. Kuvaajasta nähdään, että lämpötilaeron kasvaessa hyötysuhde kasvaa. Lisäksi mitä korkeampi hyvyysluku termosähköisellä materiaalilla on, sitä suurempi hyötysuhde on mahdollista saavuttaa.

$$\eta = \left(\frac{T_h - T_c}{T_h} \right) \left[\frac{\sqrt{1 + ZT_m} - 1}{\sqrt{1 + ZT_m} + \frac{T_c}{T_h}} \right] \quad (1)$$



Kuva 6. Termosähköisten materiaalien hyötysuhde lämpötilaeron funktiona. Muokattu lähteestä [19].

Erinomaisten kemiallisten ja fysikaalisten ominaisuuksiensa ansiosta termosähköisillä oksidimateriaaleilla tavoitellaan nykyisten termosähköisten materiaalien korvaamista. Lisäksi oksidimateriaalit koostuvat useimmiten runsaasti esiintyvistä sekä helposti saatavilla olevista alkuaineista verrattuna perinteisiin termosähköisiin materiaaleihin ja niiden valmistaminen on myös suhteellisen edullista [20]. Oksidimateriaalien suurimpia etuja ovat nimenomaan korkeiden lämpötilojen kestäminen ja niiden erinomainen stabiilius myös hapettavassa ympäristössä, minkä ansiosta pystytään valmistamaan kestävämpiä laitteita [13]. Tämä taas mahdollistaa laitteiden pitkän käyttöiän. Myös oksidimateriaalien ympäristöystävällisyys ja myrkyttömyys ovat merkittäviä etuja verrattaessa niitä tällä hetkellä käytettäviin termosähköisiin materiaaleihin. Lisäksi niiden kanssa voidaan hyödyntää perinteisiä keraamisia prosesseja [21]. Oksidimateriaalien suurimpana ongelmana on niiden alhaisista hyvyysluvuista aiheutuva alhainen hyötysuhde, joka estää tällä hetkellä oksidien soveltamisen useisiin termosähkösovelluksiin [20]. Oksideilla ei siis ainakaan vielä tällä hetkellä ole parhaat termosähköiset ominaisuudet kaikkien tutkittujen materiaalien joukosta, mutta ne ovat kuitenkin huomattavasti stabiilimpia ja kestävät paremmin ympäristön aiheuttaman rasituksen kuin monet muut materiaalit [13].

Pelkän hyvyysluvun vertailemisen sijaan kannattaakin tarkastella kokonaiskuvaa, jossa otetaan huomioon myös taloudellinen näkökulma sekä materiaalien aiheuttamat ympäristövaikutukset [20]. Edullisten termosähköisten laitteiden tarjoaminen kohtuullisella suorituskvyyllä on luultavasti kannattavampaa kuin erittäin korkeilla suorituskvyyllä varustettujen laitteiden valmistaminen suurilla kustannuksilla. Varsinkin, kun termosähköisten laitteiden hyötysuhdetta on lähes mahdotonta parantaa moninkertaiseksi edes parhaimmilla valmistusmetodeilla, mutta on huomattavasti helpompaa valmistaa edullisia termosähköisiä laitteita, joilla on kohtuullinen suorituskvyy. Termosähköisten materiaalien hyötysuhteen nousu jo noin 5 – 10 prosentilla olisi suuri saavutus, mikä voidaan saavuttaa korkeaa lämpötilaa kestävien oksidimateriaalien avulla, jos niiden termosähköisiä ominaisuuksia saadaan optimoitua [18]. Onkin muistettava, että oksidimateriaalienkin termo-

sähköiset ominaisuudet paranevat jatkuvasti tutkimuksen edetessä, esimerkiksi nanorakenteiden muokkaamisen ja seostamisen (usein puhutaan douppauksesta, engl. *doping*) avulla. Termosähköisten oksidimateriaalien ominaisuuksista löytyy jo lukuisia tutkimuksia, mutta niiden sisäisiä ominaisuuksia on erittäin vaikea määrittää, koska ne ovat useimmiten pienikokoisia yksikiteisiä tai keraamisia monikiteisiä yhdisteitä, jotka koostuvat järjestäytymättömistä rakeista. Yhdisteissä on siis paljon raerajoja ja epäpuhtauksia. Ominaisuuksien selvittämiseksi on onnistuttava kasvattamaan korkealaatuisia epitaksiaalisia kalvoja. Epitaksiaalisten kalvojen kasvattamiseen ALD on hyvä vaihtoehto. Menetelmää käsitellään tarkemmin myöhemmässä luvussa. [16]

Kuten edellä todettiin, termosähköisissä moduuleissa on yleensä sekä n- että p-tyyppin termosähköinen puolijohdemateriaali. Termosähköisissä oksidimoduuleissa onkin suurena haasteena se, että on erittäin vaikea löytää oksidimateriaali, joka toimisi pohjana sekä n- että p-tyyppin materiaalille moduulissa. Kahden täysin eri materiaalin yhdistämisessä on nimittäin aina omat ongelmansa, kuten moduulin komponenttien erilaisten lämpölaajenemiskertoimien aiheuttamat ongelmat. Muita haasteita moduuleissa ovat esimerkiksi korkean lämpötilan liitoksien stabiilius, materiaalien valinta sekä elektrodien ja virrankerääjien yhteen liittäminen. [21]

Tähän mennessä termosähköisiä oksidimateriaaleja on tutkittu vielä suhteellisen vähän, koska niillä on tyypillisesti alhainen varauksenkuljettajien liikkuvuus ja korkea hilan lämmönjohtavuus. Nämä ominaisuudet ovat seurausta oksidimateriaalien erittäin vahvasta ionisesta luonteesta, joka aiheutuu yhdisteiden orbitaalien heikosta päällekkäisyydestä [2]. Elektronien lokalisaatio ja tästä seuraava orbitaalien heikko päällekkäisyys johtavat yhdessä varauksenkuljettajien alhaiseen liikkuvuuteen. Ilmiöiden taustalla on siirtymämetalli-happi-siirtymämetalli –sidoksien pieni kulma [4]. Korkea hilan lämmönjohtavuus puolestaan on seurausta ionisista metalli-happi –sidoksista. Niistä aiheutuvat suuret sidosenergiat yhdessä hapen alhaisen atomimassan kanssa johtavat korkeisiin hilan värähtelytaajuuksiin, mikä merkitsee korkeaa

lämmönjohtavuutta [1]. Alhainen sähkönjohtavuus ja korkea lämmönjohtavuus samanaikaisesti ovat huono yhdistelmä termosähköisten ominaisuuksien kannalta. Kiinnostus oksideja kohtaan kuitenkin heräsi 1990-luvun lopussa, kun kerrokselliselta siirtymämetallipohjaiselta natriumkobolttioksidilta (NaCo_2O_4) löydettiin lupaavia termosähköisiä ominaisuuksia [2]. Niin n- kuin p-tyypinkin kiinnostavat oksidimateriaalit ovatkin oikeastaan lähes kaikki siirtymämetalleihin pohjautuvia. Siirtymämetallioksidien yleisiä ominaisuuksia ja niihin kuuluvia potentiaalisimpia termosähköisiä yhdisteitä käsitellään seuraavissa alaluvuissa.

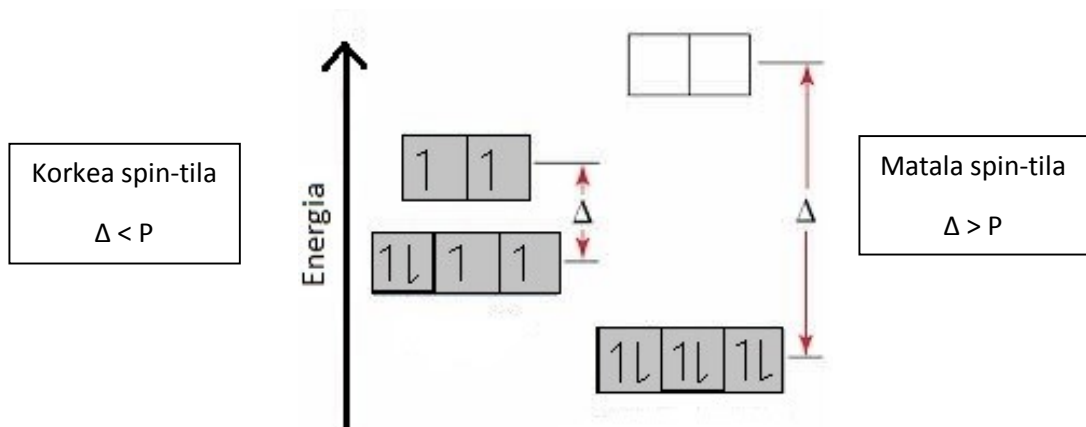
3.1 Siirtymämetallioksidit

Siirtymämetallioksidit ovat tärkeitä materiaaleja usealla tutkimusalalla ja niitä käytetään jo useissa erilaisissa sovelluskohteissa. Sovelluksien kannalta on tärkeää, että siirtymämetallioksidien sähköisiä ja termisiä ominaisuuksia pystytään kontrolloimaan melko hyvin muokkaamalla niiden morfologiaa, seostamalla ja säätämällä stoikiometriaa. Termosähköisten siirtymämetallioksidien tutkimus on vielä melko alussa, koska niiden vahva ionien luonne merkitsee tyypillisesti, muiden oksidimateriaalien tavoin, heikkoja termosähköisiä ominaisuuksia. Materiaalin kiteisyys ja melko korkea sähkönjohtavuus ovat merkittäviä ominaisuuksia termosähköisen suorituskyvyn kannalta. Siirtymämetallioksidoilla on korkea kiteisyysaste, minkä ansiosta ne ovat termisesti erittäin stabiileja myös korkeissa lämpötiloissa ja niillä on yleisesti kohtuullinen sähkönjohtokyky verrattuna muihin oksidimateriaaleihin. Nämä ominaisuudet mahdollistavat niiden soveltamisen korkean tehokkuuden ja lämpötilan termosähköisiin laitteisiin. [22]

Siirtymämetallioksidit muodostavat elektronisysteemejä, joissa on vahva korrelaatio spinin, varauksen, orbitaalien ja hilan vapausasteiden välillä [1]. Tällainen systeemi esiintyy erityisesti siirtymämetallioksidoissa, joissa on vajaa d-orbitaali ja kapeat energiavyöt. Elektronien väliset vuorovaikutukset tällaisessa systeemissä määrittävät pitkälti materiaalin sähköiset ominaisuudet. Siirtymämetalli-ionien d-orbitaalien elektronit oksidoissa kokevat kilpailevia vuorovaikutuksia, joista ensimmäinen on

Coulombinen repulsio. Repulsio aiheutuu lähekkäisistä elektroneista, jotka hylkivät toisiaan aiheuttaen yksittäisten elektronien lokalisaatiota atomin hilapaikoille. Toinen vuorovaikutus aiheutuu ympäröivien happiatomien elektronitiloista, jotka voivat hybridisoitua siirtymämetallin elektronitilojen kanssa, mikä puolestaan vähentää elektronien lokalisaatiota, parantaen sähkönjohtavuutta. [23]

Spin-tila on siirtymämetallioksidiyhdisteissä keskeinen käsite sähköisten ominaisuuksien kannalta. Naapurihappianionien aiheuttama Coulombinen repulsio muuttaa siirtymämetallin d-orbitaalien energiatiloja. Tämän seurauksena viisi d-orbitaalia muuntuvat kolmeksi t_{2g} -orbitaaliksi ja kahdeksi e_g -orbitaaliksi. Nyt energia-aukko orbitaalien välillä eli kidekentän jakautuminen (Δ) kilpailee Hundin säännön kanssa. Kun kidekentän jakautuminen on vahvempi ilmiö, muodostuu matala spin-tila, jossa elektronit täyttävät ensin t_{2g} -orbitaalin. Hundin säännön mukaisen elektronien pariutumisen (P) ollessa voimakkaampaa muodostuu puolestaan korkean spinin tila, jossa kokonaisspinin määrä on maksimoitu. Tämä tapahtuu siten, että elektronit asettuvat omille orbitaaleilleen niin kauan kuin mahdollista. Matalan ja korkean spin-tilan esiintyminen siirtymämetallioksideilla on havainnollistettu kuvassa 7. Yleensä korkea spin-tila on stabiilimpi korkeissa lämpötiloissa, koska sen entropia on suurempi kuin matalan spin-tilan entropia. Kun energiaero orbitaalien välillä on pieni, voi yhdisteessä tapahtua spin-tilan siirtymä. Siirtymää ei kuitenkaan tapahdu läheskään kaikilla siirtymämetallioksideilla, vaan vain niillä, joilla energiaero tilojen välillä on tarpeeksi pieni ja joiden välillä on suuri degeneraatio, vapausasteiden lukumäärän ollessa suuri. Näyttäisi siltä, että potentiaalisten siirtymämetalli-oksidioiden hyvät termosähköiset ominaisuudet ovat seurasta energiatilojen suuresta tiheydestä, joka puolestaan aiheutuu siirtymämetallin kapeista 3d-orbitaaleista valenssivyöllä. Energiatilojen tiheys siis mahdollistaa siirtymämetallin siirtymisen matalaan spin-tilaan, jossa johtavuus on parempi, koska aktivaatioenergia on alhaisempi. Alhaisen aktivaatioenergian ansiosta siirtymämetallin hapetusaste muuttuu helpommin, mikä lisää varauksenkuljettajien konsentraatiota materiaalissa. [24, 25]



Kuva 7. Siirtymämetallioksidien korkea ja matala spin-tila. Spin-tila määräytyy kidekentän jakautumisen voimakkuuden ja Hundin säännön välisen vuorovaikutuksen perusteella. Muokattu lähteestä [26].

Termosähköiset siirtymämetallioksidit voidaan kiderakenteensa perusteella jakaa karkeasti neljään luokkaan, jotka ovat suuren energiavyöaukon puolijohdeoksidit, perovskiitti-pohjaiset oksidit, kerrokselliset kobolttioksidit ja kerrokselliset oksikalkogeenidit. Suuren energiavyöaukon puolijohdeoksidien termosähköiset ominaisuudet perustuvat leveään s-p -energiavyöhön, jossa varauksenkuljettajilla on suuri liikkuvuus, mikä mahdollistaa suuret tehokertoimet. Perovskiitti-pohjaisissa oksideissa termosähköiset ominaisuudet saadaan puolestaan pääsääntöisesti aikaan seostamalla, jonka seurauksena saadaan lisää varauksenkuljettajia rakenteeseen. Kerroksellisten oksikalkogeenidien termosähköiset ominaisuudet perustuvat superhilatyypiseen kerrokselliseen rakenteeseen, jossa on erikseen hyvin johtavia ja lämpöliikettä pienentäviä kerroksia. Myös kobolttioksidoissa kerroksellisuus on suuressa osassa. Kobolttioksidien ominaisuuksia käsitellään tarkemmin seuraavassa alaluvussa. [1]

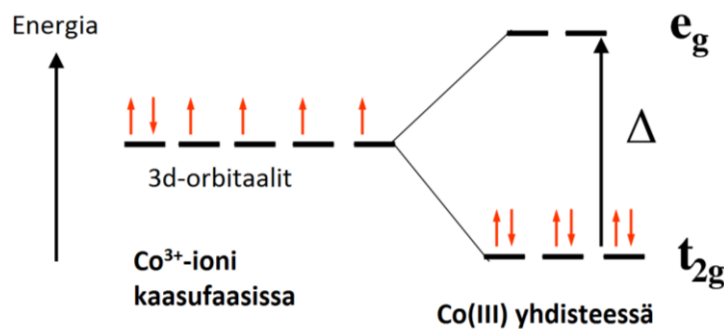
Tähän mennessä n-tyyppin termosähköisiä oksidimateriaaleja on tutkittu huomattavasti enemmän kuin p-tyyppisiä ja niiden ominaisuudet ovat tämän vuoksi paremmin tunnettuja. Paljon tutkittuja ja lupaavia n-tyyppin termosähköisiä oksidimateriaaleja ovat esimerkiksi titaani-, mangaani- ja sinkkioksidit. Näistä titaani- ja mangaanioksidi ovat juurikin varsinaisia siirtymämetallioksidoita. Sinkkioksidi puolestaan on hieman kyseenalainen alkuaine luokittelunsa suhteen. Toiset luokittelevat sen siirtymämetalliksi sen sijainnin vuoksi jaksollisessa järjestelmässä. Sinkkioksidilla

ei kuitenkaan ole siirtymämetalleille tyypillisiä ominaisuuksia eli sinkillä ei ole useita hapetusasteita, koska sillä on täysi d-orbitaali. Joka tapauksessa erityisesti näiden edellä mainittujen oksidien seostetuilla yhdisteillä on havaittu lupaavia termosähköisiä ominaisuuksia. Esimerkiksi alumiinilla dopatulla sinkkioksidilla on havaittu hyvät termosähköiset ominaisuudet ja lisäksi se soveltuu mainiosti korkeisiin lämpötiloihin [27]. "Phonon-glass electron-crystal" rakennetta on tavoiteltu esimerkiksi hybridisuperhiloilla, joissa yhdistetään epäorgaanisia ja orgaanisia materiaaleja kerrokselliseksi rakenteeksi [28]. Epäorgaaniset kerrokset kuljettavat sähköä tehokkaasti toimien "electron-crystal" -rakenteina, kun taas orgaanisten kerrosten avulla saadaan luotua rajapintoja, jotka sirottavat tehokkaasti fononeita. Viime aikoina on alettu tutkia enemmän myös p-tyyppin oksidipuolijohteita, jotta saataisiin valmistettua tehokas termosähköinen oksidimoduuli. Seuraavassa alaluvussa keskitytään nimenomaan p-tyyppin termosähköisiin oksidimateriaaleihin.

3.2 P-tyyppin oksidimateriaalit

Kuten edellisen luvun perusteella voi päätellä, siirtymämetallioksideilla on myös lupaavimmat p-tyyppin termosähköiset ominaisuudet oksidimateriaalien joukosta. Parhaimmat termosähköiset ominaisuudet p-tyyppin oksidimateriaaleista on tähän mennessä havaittu kerroksellisilla alkali-koboltti -pohjaisilla yhdisteillä, joihin kuuluu esimerkiksi kalsiumkobolttioksidi ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$) [13]. Tämän tyyppisille yhdisteille on mitattu suhteellisen korkeita Seebeck-vakioita, mikä on luultavasti seurausta kolmiarvoisen koboltin matalasta spin-tilasta [6]. Koboltti on siirtymämetalli, joten naapurihappianionien aiheuttama Coulombinen repulsio muuttaa sen d-orbitaalien energiatiloja. Spin-tilojen siirtymää korkeasta matalaan ei kuitenkaan tapahdu läheskään kaikissa siirtymämetallioksideissa. Kobolttioksidissa kolmiarvoisen koboltin alempi ja ylempi spin-tila ovat kuitenkin lähes degeneroituneet, mikä mahdollistaa siirtymän [24]. Kuvassa 8 on havainnollistettu kolmiarvoisen koboltti-ionin matala spin-tila sen ollessa yhdisteessä. Koboltilla on useita hapetusasteita ja niiden muutosten on todettu vaikuttavan erityisesti sähköisiin ja sitä kautta myös termosähköisiin ominaisuuksiin [13]. Matala spin-tila mahdollistaa hapetusasteen

muuttumisen helposti. Muutokset koboltin hapetusasteessa on pystytty havaitsemaan tarkastelemalla muutoksia hapen määrässä. Kerroksellisten alkali-koboltti - pohjaisten yhdisteiden kerroksellisella rakenteella pystytään puolestaan vaikuttamaan lämmönjohtavuusominaisuuksiin, sillä eri kerroksissa esiintyvien materiaalien akustisten ominaisuuksien eroavaisuus sirottaa fononeita alentaen lämmönjohtavuutta. [6]



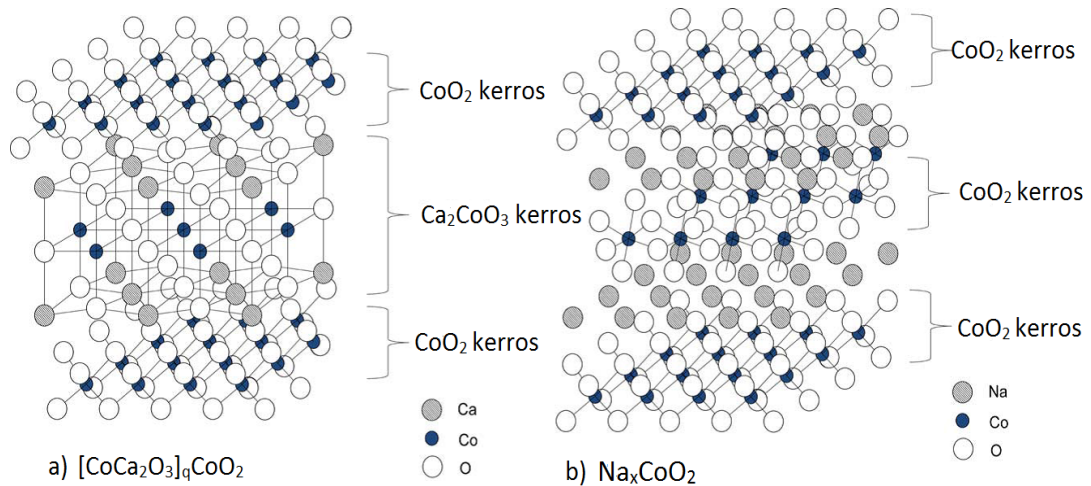
Kuva 8. Kolmiarvoisen koboltti-ionin matala spin-tila yhdisteessä. Muokattu lähteestä [29].

Kobolttioksidia esiintyy kahdessa stabiilissa muodossa, jotka ovat koboltti(II,III)oksidi (Co_3O_4) ja koboltti(II)oksidi (CoO). Molemmilla yhdisteillä on kuutiollinen hilarakenne. Yhdisteistä Co_3O_4 on stabiilimpi kuin CoO , koska sillä on tiivis spinelli-rakenne, joka sisältää sekä tetraedrisesti koordinoituneita Co^{2+} -ioneita että oktaedrisesti koordinoituneita Co^{3+} -ioneita. Energiavyöaukon suuruus sillä on noin 1,4 – 1,8 eV, kun CoO :lla se on 2,2 – 2,8 eV. Pieni energiavyöaukko tarkoittaa yleensä parempaa sähkönjohtavuutta, mutta energiaero johtavuus- ja valenssivyön välillä ei saa kuitenkaan olla liian pieni, jotta varauksenkuljettajien diffuusion seurauksena syntyvä jännite saadaan hyödynnettyä sähköksi ennen sen purkautumista. Molemmat stabiilit kobolttioksidit esiintyvät yleensä epästoikiometrisinä yhdisteinä, koska niiden rakenteissa esiintyy helposti ylimääräistä happea, mikä johtaa p-tyypin puoli-johtavuuteen. Puhtaiden kobolttioksidien termosähköisiä ominaisuuksia ei ole kuitenkaan tutkittu vielä laajasti, koska niillä on niin korkea resistiivisyys. Esimerkiksi seostamalla kobolttioksideja metalliatomeilla ominaisuuksia saadaan kuitenkin parannettua huomattavasti ja kobolttioksideista tulee potentiaalisia termosähköisiä oksidimateriaaleja. [9]

Tutkituimmat kobolttioksidipohjaiset termosähköiset oksidiyhdisteet ovat p-tyyppin natriumkobolttioksidi (Na_xCoO_2) ja kalsiumkobolttioksidi ($[\text{CoCa}_2\text{O}_3]_q\text{CoO}_2$). Termosähköisten ominaisuuksien kannalta merkittävää on molemmissa rakenteissa esiintyvät epätäydellisyydet, joita kuvataan x:llä ja q:lla. Ne kuvaavat yhdisteissä esiintyvää epästoikiometriaa, joka vaikuttaa niin sähkön- kuin lämmönjohtavuuteenkin. Yhdisteistä kalsiumkobolttioksidilla on parempi terminen ja kemiallinen stabiilius, mutta muuten natriumkobolttioksidilla on paremmat termosähköiset ominaisuudet [13]. Natriumkobolttioksidin ongelmina ovat natriumin haihtuvuus ja kosteudesta aiheutuva yhdisteen epästabiilius. Natriumin haihtuminen alentaa sähkönjohtavuutta, koska se on seostusatomi, jonka tarkoitus on luoda rakenteeseen lisää varauksenkuljettajia. Yksikiteiselle kalsiumkobolttioksidille on havaittu korkea hyvyysluku, mutta yksikiteisiä materiaaleja kuitenkin tuskin sovelletaan käytännön termosähköisiin sovelluksiin, koska se tulisi liian kalliiksi. Tämän vuoksi monikiteisten yhdisteiden termosähköiset ominaisuudet ovat tärkeä tutkimusaihe. [30]

Molemmissa kobolttipohjaisissa yhdisteissä varauksenkuljettajat liikkuvat kobolttioksidikerroksissa (CoO_2^-), jotka toimivat p-tyyppin puolijohteina. Natriumkobolttioksidi koostuu heksagonaalisista kobolttioksidikerroksista, joiden välissä on yksittäisiä varausta tasapainottavia natriumkationikerroksia [16]. Kalsiumkobolttioksidissa kobolttioksidikerroksia erottavat puolestaan Ca_2CoO_3 -kerrokset, joilla on vuorisuolarakenne [13]. Molempien yhdisteiden kiderakenne on havainnollistettu kuvassa 9. Kerroksellisen rakenteen tarkoitus on molemmissa yhdisteissä muodostaa rajapintoja, jotka sirottavat lämpöä kuljettavia fononeita alentaen näin lämmönjohtavuutta. Molemmilla kobolttipohjaisilla termosähköisillä oksideilla on siis lupaavia termosähköisiä ominaisuuksia, kuten yllättävän korkea sähkönjohtavuus ja matala lämmönjohtavuus [25]. Huomioitavaa on näiden ominaisuuksien anisotrooppisuus, joka tarkoittaa sitä, että materiaalin ominaisuudet eivät ole samanlaiset kaikkiin suuntiin rakenteessa liikuttaessa. Esimerkiksi sähkönjohtavuus kerroksellisissa kobolttiyhdisteissä on kerrosten suunnassa merkittävästi parempi kuin kohtisuoraan kerroksia vasten, koska sähkönjohtavuus tapahtuu käytännössä

kobolttioksidikerroksissa. Myös lämmönjohtavuus on korkeampi kerrosten suunnassa, mutta anisotrooppisuus ei ole niin merkittävää kuin sähkönjohtavuuden kohdalla. Tarkka mekanismi anisotrooppisten ominaisuuksien taustalla ei ole tunnettu, mutta aiheuttajana on kuitenkin materiaalin anisotrooppinen rakenne. [31]

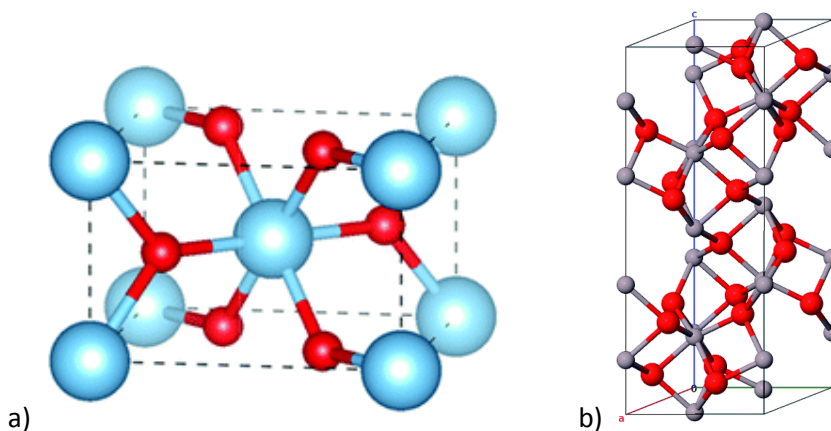


Kuva 9. Molemmissa kuvissa harmaat pallot kuvaavat kalsiumia, siniset kobolttia ja valkoiset happea. a) $[\text{CoCa}_2\text{O}_3]_q\text{CoO}_2$:n kiderakenne. b) Na_xCoO_2 :n kiderakenne. Molemmilla on kerroksellinen rakenne, jossa kobolttioksidikerrokset toimivat sähkönjohteina. Muokattu lähteestä [13].

Myös rodiumoksidipohjaisilla yhdisteillä on hyvät termosähköiset ominaisuudet, pitkälti samoista syistä kuin kobolttioksidipohjaisilla yhdisteillä [9]. Rodium sijaitsee jaksollisessa järjestelmässä koboltin alapuolella, joten niiden ominaisuudet ovat melko samanlaiset ja useilla kobolttioksidoilla onkin isomorfinen rodiumoksidi. Merkittävin ero kolmiarvoiseen koboltti-ioniin verrattuna on se, että kolmiarvoiset rodiumionit ovat stabiileja matalassa spin-tilassa suuremmalla lämpötilavälillä. Kolmiarvoisen koboltti-ionin spin-tila taas muuttuu matalasta korkeaan korkeissa lämpötiloissa. [24]

Rodiumoksidgeja esiintyy yleensä kahtena kiteisenä oksidiyhdisteenä, jotka ovat rodium(IV)oksidi (RhO_2) ja rodium(III)oksidi (Rh_2O_3). Molempien rodiumoksidien kiderakenteet on esitetty kuvassa 10. Rodium(IV)oksidilla on tetragoninen rutiilirakenne ja rodium(III)oksidilla on puolestaan heksagoninen korundirakenne. Rodiumoksidgeja ei ole edes tutkittu termosähköisiksi materiaaleiksi stoikiometrisina yhdistei-

nä, koska niiden resistiivisyys on niin suuri. Kerroksellisten rodiumoksidipohjaisten yhdisteiden termosähköiset ominaisuudet aiheutuvat CdI_2 -tyyppisistä kerroksista, jotka suosivat alhaisia $\text{Rh}^{3+}/\text{Rh}^{4+}$ spin-tiloja. Näillä johtavilla kerroksilla on heksagonaalinen symmetria, kun taas niistä akustisilta ominaisuuksiltaan eroavat välikerrokset muodostavat yleensä neliöhilan. [9] Tutkittuja yhdisteitä ovat esimerkiksi Bi-Sr-Rh-O- ja Ba-Rh-O-yhdisteet ja niiden erilaiset johdannaiset. Bi-Sr-Rh-O:lla on kerroksellinen rakenne, jossa johtavilla rodiumoksidikerroksilla on normaalista poiketen trigoninen symmetria ja eristävät Bi-Sr-O-kerrokset ovat fluoriitti-tyyppisiä [32]. Tutkimuksen kohteena on lisäksi ollut esimerkiksi natriumkobolttioksidia (Na_xCoO_2) muistuttava kaliumrodiumoksidi (K_xRhO_2), jossa CdI_2 -tyyppiset kerrokset ja kaliumkationikerrokset on pinottu vuorotellen c-akselin suunnassa. Kaliumrodiumoksidoissa kuljetusominaisuuksien riippuvuus lämpötilasta poikkeaa natriumkobolttioksidoista, joiden resistiivisyys ei ole verrannollinen lämpötilan neliöön. Tästä voidaan päätellä, että rodiumoksidoissa sähköinen korrelaatio on heikompi kuin natriumkobolttioksidoissa. [33]



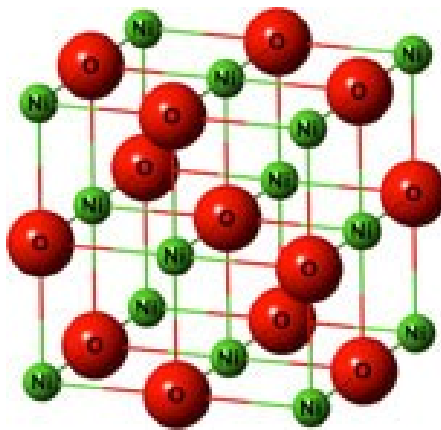
Kuva 10. Molemmissa kuvissa punaiset pallot kuvaavat happea ja toiset pallot rodiumia.

a) Rodium(IV)oksidin tetragoninen rutiilirakenne. Muokattu lähteestä [34].

b) Rodium(III)oksidin heksagoninen korundirakenne [35].

Koboltti- ja rodiumoksidien lisäksi myös muutamat muut 3d-siirtymämetallioksidit, kuten nikkeli- ja kuparioksidit ovat potentiaalisia ehdokkaita p-tyyppin termosähköisiksi materiaaleiksi [25]. Nikkelioksidilla (NiO) on useita erinomaisia ominaisuuksia, kuten huomattava kemiallinen stabiilius sekä hyvät optiset, sähköiset, magneettiset ja sähkökemialliset ominaisuudet [36]. Nikkelioksidin energiavyöaukko on noin 3,6 –

4,0 eV eli se kuuluu niin sanottuihin suuren energiavyöaukonpuolijohdeoksideihin [1]. Sen termosähköiset ominaisuudet perustuvat siis leveään s-p –energia-vyöhön, jolla olevien varauksenkuljettajien suuri liikkuvuus mahdollistaa suuret tehokertoimet. Nikkelioksidilla on yksinkertainen kuutiollinen vuorisuolarakenne, jossa kaksiarvoinen nikkeli ja happi ovat oktaedrisillä paikoilla. Kiderakenne on esitetty kuvassa 11. Nikkelioksidi esiintyy useimmiten epästoikiometrisessä muodossa eli nikkelin ja hapen suhde ei ole 1:1. Epästoikiometria ja p-tyyppin puolijohtavuus aiheutuvatkin metalli-ionivakansseista nikkelioksidissa. Nikkelioksidiohutkalvot koostuvat tyypillisesti satunnaisesti orientoituneista monikiteisistä kuutiollisista nikkelioksideista. Kaikki epäjärjestys rakenteessa kuitenkin alentaa varauksenkuljettajien liikkuvuutta ja näin myös sähkönjohtavuutta. Siksi nikkelioksidin termosähköisten ominaisuuksien kannalta on tärkeää kasvattaa epitaksiaalista nikkelioksidia, jossa erilaisia kidevirheitä ja raerajoja esiintyisi mahdollisimman vähän. Nikkelioksidin lukuisat positiiviset ominaisuudet tekevät siitä potentiaalisen ehdokkaan sovellettavaksi termosähköiseen moduuliin p-tyyppin materiaalina yhdessä erityisesti sinkkioksidin kanssa, koska sillä on saman suuruusluokan energiavyöaukko. [37]



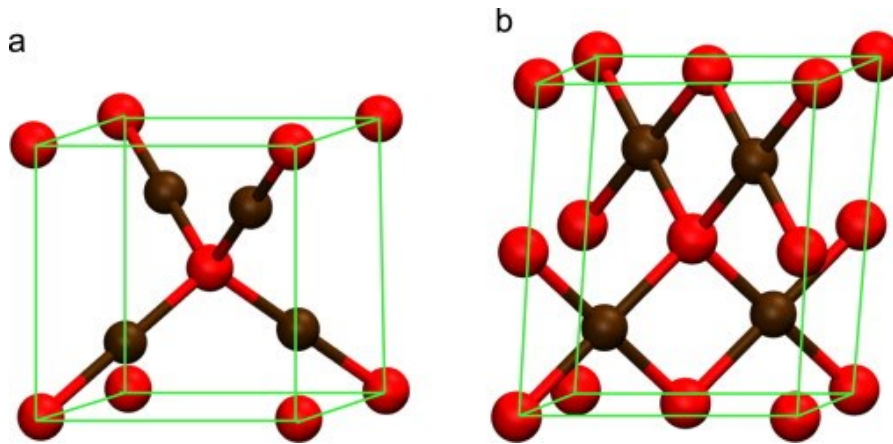
Kuva 11. Kuvassa punaiset pallot kuvaavat happea ja vihreät nikkeliä. Nikkelioksidin (NiO) kuutiollinen vuorisuolakiderakenne, jossa kaksiarvoinen nikkeli ja happi ovat oktaedrisillä paikoilla. [38]

Tutkimusten perusteella nikkelioksidiohutkalvojen resistiivisyys riippuu osittain lämpötilasta. Resistiivisyyden on todettu laskevan lämpötilan noustessa, kuten on tyypillistä puolijohteille. Huoneenlämpötilassa nikkelioksidin resistiivisyys on melko korkea (117,5 Ωcm) ja sama ominaisuus on havaittu myös epitaksiaalisella

nikkelioksidilla. Tämän on ajateltu mahdollisesti johtuvan nikkelioksidikalvon liiankin epitaksiaalisesta luonteesta, jonka seurauksena näkyviä raerajoja ei esiinny juuri lainkaan. Tietyssä pisteessä resistiivisyyden voidaan ajatella alkavan kasvaa raerajojen lukumäärän alentuessa, koska raerajat voivat toimia myös kulkuväylänä varauksenkuljettajille. Toinen esitetty selitys epitaksiaalisen nikkelioksidin korkealle resistiivisyydelle liittyy kalvon kiteisyyden hajoamisen seurauksena tapahtuvaan energiavöiden päiden taipumiseen. Epätäydellisyydet ja virheet eivät ainoastaan toimi loukkuina varauksenkuljettajille vaan aiheuttavat myös vöiden taipumista, jotka yhdistyvät lähimpien vöiden kanssa parantaen johtavuutta. Epitaksiaalisen nikkelioksidin korkea kiteisyys saattaa vähentää vöiden taipumista, mistä seuraa korkeampi resistiivisyys. Epitaksiaalisen nikkelioksidin energiavyöaukon arvioidaan olevan noin 3,71 eV. Epitaksiaalisen nikkelioksidin sähkönjohtavuuden optimoimiseksi olisi onnistuttava kasvattamaan nikkelioksidia, jossa epitaksiaalisuus on ideaalinen ajatellen raerajojen ja muiden kidevirheiden aiheuttamaa vaikutusta termosähköisiin ominaisuuksiin. [37]

Kuparioksidia esiintyy yleisesti kahdessa muodossa, jotka ovat yksi- (Cu_2O) ja kaksiarvoinen kuparioksidi (CuO) [9]. Näistä kaksiarvoinen on kemiallisesti huomattavasti stabiilimpi ja tästä johtuen myös paljon yleisempi yhdiste [39]. Molemmat kuparioksidit ovat kiteisiä p-tyypin puolijohteita, joilla on mielenkiintoisia ominaisuuksia, kuten yksiarvoisen kuparioksidin hyvät optiset ominaisuudet. Molempia esiintyy suhteellisen runsaasti ja lisäksi ne ovat edullisia ja myrkyttömiä yhdisteitä. Kaksiarvoisella kuparioksidilla on melko monimutkainen monokliininen tenoriittirakenne, jossa jokainen kupariatomi on koordinoitunut neljään happiatomiin neliömäisessä tasomuodossa. Yksiarvoisella kuparioksidilla puolestaan on kuutiollinen kupriittirakenne, joka koostuu lineaarisista O-Cu-O fragmenteista, joissa happi on koordinoitunut kupariin tetraedrisesti. Molempien kuparioksidien kiderakenteet on esitetty kuvassa 12. Kuparioksidien p-tyypin johtavuus on yleensä seurausta joko rakenteessa esiintyvistä kuparivakansseista tai ylimääräisestä hapesta, jotka molemmat aiheuttavat rakenteeseen epästoikiometriaa. Tutkimusten perus-

teella kaksiarvoisella kuparioksidilla on yksiarvoista kuparioksidia korkeampi johtavuus, vaikka sen varauksenkuljettajien liikkuvuus onkin alhaisempi. Tämä johtuu luultavasti siitä, että kaksiarvoisen kuparioksidin energiavyöaukko (1,2 – 1,5 eV), on pienempi kuin yksiarvoisella kuparioksidilla (1,9 – 2,2 eV). [9, 40]



Kuva 12. Molemmissa kuvissa punaiset pallot kuvaavat happea ja ruskeat kuparia.

- a) Kupari(I)oksidin (Cu_2O) kuutiollinen kupriittirakenne, joka koostuu lineaarisista O-Cu-O fragmenteistä, joissa happi on koordinoitunut kupariin tetraedrisesti.
- b) Kupari(II)oksidin (CuO) monokliininen tenoriitti-kiderakenne, jossa jokainen kupariatomi on koordinoitunut neljään happiatomiin neliömäisessä tasomuodossa. [41]

Yksiarvoinen kuparioksidi on yksi tutkituimmista materiaaleista puolijohdefysiikassa. Sitä käytetään yleisesti esimerkiksi aurinkokennoissa, katalyyteissä ja erilaisissa sensoreissa. Kaksiarvoista kuparioksidia on puolestaan tutkittu paljon valoa johtaviin sovelluksiin ja lisäksi se toimii pohjana useille korkean lämpötilan suprajohteille. Puhdas kaksiarvoinen kuparioksidi, jolla on hyvä stoikiometria, käyttäytyy lähes kuin sähköinen eriste. Esimerkiksi hapen aiheuttama epästoikiometria tekee siitä kuitenkin tärkeän puolijohtavan materiaalin. Stoikiometristen kuparioksidien termosähköisiä ominaisuuksia onkin tähän mennessä tutkittu vielä melko vähän. Yksikiteisellä yksiarvoisella kuparioksidilla on kuitenkin todettu olevan korkea Seebeck-vakio korkeissa lämpötiloissa (1050 $\mu\text{V/K}$, 923 K). Kaksiarvoisella kuparioksidilla Seebeck-vakio vaihtelee paljon kalvon paksuuden mukaan. Maksimiarvo on ollut 500 $\mu\text{V/K}$ noin 600 nm paksulle kalvolle. Kuparioksidien termosähköisiä ominaisuuksia voidaan parantaa normaaliin tapaan seostamalla. [9]

Termosähköisiltä ominaisuuksiltaan yksiarvoinen kuparioksidi vaikuttaisi olevan parempi kuin kaksiarvoinen. Sen hyviä ominaisuuksia selittää oletettavasti täysi 3d-kuori, joka sijoittuu energialtaan päällekkäin hapen 2p-valenssivyön kanssa. Kuparin 3d-vyö on yleensä paljon kapeampi kuin hapen valenssivyö ja tämän seurauksena voi syntyä tilanne, jossa painavat 3d-vyöt hybridisoituvat hapen 2p-valenssivyön kanssa lähellä sen maksimia. Tällaisella hybridisaatiolla on mahdollisesti positiivinen vaikutus johtavuuteen ja sitä kautta termosähköiseen suorituskäyttöön. Yksiarvoisella kuparioksidilla on lisäksi korkea sulamispiste, yksinkertainen kuutiollinen rakenne ja hyvät optiset ominaisuudet. Sen varauksenkuljettajien konsentraatio on alhainen, minkä seurauksena sitä on luultavasti suhteellisen helppo seostaa varauksenkuljettajien konsentraation kasvattamiseksi. Liika seostaminen kuitenkin pilaa termosähköiset ominaisuudet. Yksiarvoisella kuparioksidilla on suora energiväyöaukko, jonka suuruus laskennallisten tiheysfunktionaalimenetelmien perusteella on 0,5 eV, mutta kokeellisten tulosten perusteella kuitenkin selvästi suurempi, noin 2,17 eV. Luultavasti kokeellisten tulosten perusteella saatu arvo on lähempänä totuutta, koska tiheysfunktionaalimenetelmät usein aliarvioivat puolijohteiden energiväyöaukon. [39]

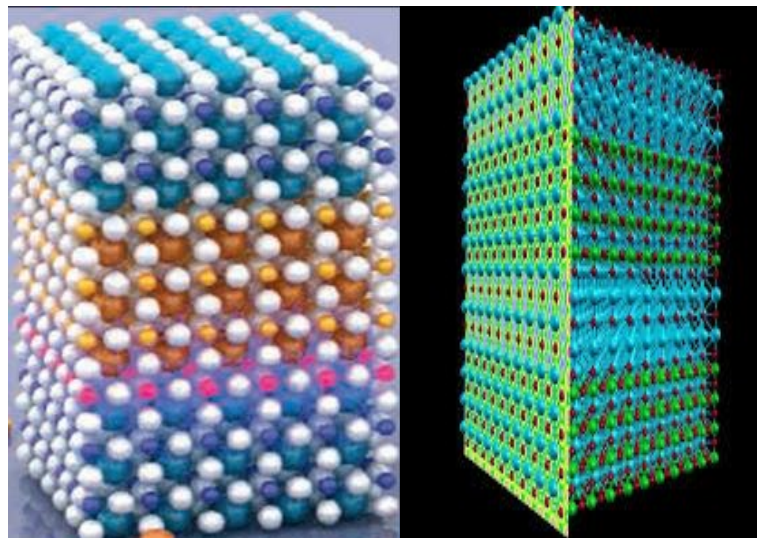
Ongelmana yksiarvoisen kuparioksidin kasvattamisessa on epästabiilius ja tämän seurauksena kaksiarvoisen kuparioksidikerroksen muodostuminen ohutkalvon päälle sen ollessa kosketuksissa ilman kanssa. Ohutkalvo pitää pinnoittaa tämän välttämiseksi, koska pinnan hapettuminen heikentää ohutkalvon hyötysuhdetta huomattavasti. Yksiarvoisen kuparioksidin hyötysuhteen teoreettiseksi ylärajaksi on laskettu jopa 23 %, jota ei kuitenkaan ole p-n-liitoksissa onnistuttu saavuttamaan. Maksimitehokkuutta ei ole luultavasti saavutettu liian matalan avoimen piirin jännitteen vuoksi, koska tämä aiheuttaa rekombinaatiota rajapinnoilla. Rekombinaation uskotaan olevan seurausta suurimmaksi osaksi epäideaalisesta vöiden yhteensopivuudesta n-tyypin materiaalin kanssa moduulissa tai "trap"-tilojen suuresta tiheydestä lähellä heteroliitoksen rajapintaa. [42]

3.3 Oksidimateriaalien ominaisuuksien muokkaaminen

Niin n- kuin p-tyypinkin oksidimateriaalien termosähköisiä ominaisuuksia saadaan usein parannettua muokkaamalla materiaalin rakennetta. Ominaisuuksia pyritään tietysti optimoimaan sovelluskohteeseen, joka myös pitkälti määrittelee millä tekniikalla ominaisuuksia kannattaa yrittää parantaa. Perinteinen tapa parantaa termosähköisten materiaalien ominaisuuksia ja saavutettavaa hyvyyslukua on löytää uusia toimivia materiaaleja, joilla on paremmat ominaisuudet kuin jo tutkituilla. Uusia materiaaleja löydetään ja tutkitaankin jatkuvasti, mutta suurin osa tutkimuksesta keskittyy kuitenkin jo löydettyjen potentiaalisten materiaalien ominaisuuksien parantamiseen. Tässä luvussa käsitellään keinoja parantaa jo olemassa olevien oksidimateriaalien termosähköisiä ominaisuuksia. [7]

Termosähköisiä oksidimateriaaleja voidaan optimoida eri tavoin, joista yleisimpiä ovat rakenteen stoikiometrian muokkaaminen ja seostaminen. Näillä keinoilla kide-rakenteeseen voidaan luoda epäjärjestystä, mikä muuttaa kiteen värähtelyominaisuuksia tai lisää fononien sirontaa vaikuttaen alentavasti lämmönjohtavuuteen. Stoikiometrian muokkaamisen ja seostamisen avulla pystytään vaikuttamaan myös sähkönjohtavuuteen, joka riippuu varauksenkuljettajien konsentraatiosta. Useimpien termosähköisten oksidimateriaalien ominaisuuksia pystytäänkin parantamaan seostamalla. Materiaaleilla, jotka ovat p-tyyppiä, seostaminen tapahtuu akseptoreiden avulla. Akseptorit synnyttävät rakenteeseen positiivisina varauksenkuljettajina toimivia aukkoja. Donoriatomeja käytetään puolestaan n-tyypin puoli-johteiden seostamiseen, koska ne luovuttavat rakenteeseen lisää elektroneja eli negatiivisia varauksenkuljettajia. Sähkönjohtavuuden kasvattaminen lisää kuitenkin myös elektroneista aiheutuvaa lämmönjohtavuutta, minkä vuoksi erittäin voimakas seostaminen johtaa huonompaan termosähköiseen tehokkuuteen. Seostamisen ja stoikiometrian muutosten jälkeen ongelmaksi nousee uuden elektronivyörakenteen, elektronien liikkuvuuden ja varauksenkuljettajien eliniän selvittäminen muutoksien havaitsemiseksi. [9]

Toinen tapa vaikuttaa termosähköisten materiaalien ominaisuuksiin, on materiaalin jakaminen niin sanottuihin osa-alueisiin. Tämä tarkoittaa käytännössä materiaali-kerrosten jaksollista järjestämistä erilaisten elektronin- ja fononinsiirto-ominaisuuksien perusteella. Lopputuloksena syntyy monimutkaisia materiaalirakenteita, joissa erilliset materiaali-alueet tarjoavat rakenteelle tietynlaisia ominaisuuksia. Termosähköisissä materiaaleissa halutaan pääsääntöisesti alentaa lämmönjohtavuutta vaikuttamatta sähkönjohtavuuteen. Tämä onnistuu rakenteissa, joissa on hyvin johtavia materiaali-kerroksia ja niiden seassa materiaaleja, jotka ovat huonoja lämmönjohteita. Tällaisista materiaaleista hyviä esimerkkejä ovat superhilat. Menetelmä perustuu siis käytännössä ”phonon-glass electron-crystal” – rakenteen tavoitteluun. Kuvassa 13 on esitetty muutamia havainnollistavia superhilarakenteita, joissa on erotettavissa selkeästi eri materiaali-kerrokset, jotka toistuvat jaksollisesti. [9]



Kuva 13. Havainnollistavia kuvia superhilarakenteista, joissa eri materiaali-kerrokset toistuvat jaksollisesti. [43, 44]

Nanoteknologian hyödyntäminen on kolmas keino vaikuttaa oksidimateriaalien termosähköisiin ominaisuuksiin. Nanoteknologia mahdollistaa rakenteiden muokkaamisen atomitasolla [45]. Nanorakenteisissa materiaaleissa erityisesti pintaominaisuuksilla on tärkeä rooli. Lisäksi nanorakenteen muokkaaminen vaikuttaa siirtymä-metallioksidien Fermi-tasoon sekä varauksenkuljettajakonsentraatioon. Tutkimusten perusteella on myös todettu, että lämmönjohtavuus alenee termosähköisen materi-

aalin kidekoon pienentyessä. Tämä johtuu siitä, että fononeita sirottavia rajapintoja esiintyy tällöin tiheämmin. Nanorakenteen muokkaamisen tarkoituksena onkin luoda materiaaliin mahdollisimman paljon rajapintoja ja kasvattaa kidevirheiden tiheyttä rajapinta-alueilla lämmönjohtavuuden alentamiseksi. Samalla on tietysti otettava huomioon, että Seebeck-vakio ja sähkönjohtavuus eivät saa pienentyä huomattavasti nanorakenteen muokkaamisen seurauksena tai kokonaishyöty kumoutuu. [7] Myös erilaisia komposiittiyhdisteitä voidaan käyttää oksidimateriaalien ominaisuuksien muokkaamiseen. Komposiiteissa on yleensä suuri määrä rajapintoja, jotka sirottavat fononeita ja näin alentavat lämmönjohtavuutta [9]. Komposiittiyhdisteissäkin erityistä huomiota ovat saaneet superhilarakenteet, joiden kerroksellisen rakenteen avulla lämmönjohtavuutta on saatu pienennettyä huomattavasti [45].

Pääsääntöisesti lähes kaikkien siirtymämetallioksidien termosähköisiä ominaisuuksia voidaan parantaa seostamalla. Kuten edellä todettiin, useilta siirtymämetallioksideilta ei ole edes tutkittu termosähköisiä ominaisuuksia stoikiometrisinä yhdisteinä. Hyvänä esimerkkinä seostamisen positiivisesta vaikutuksesta toimii nikkelioksidi, jonka sähkönjohtavuutta saadaan parannettua seostamalla esimerkiksi litiumilla tai natriumilla. Pelkällä natriumilla seostaminen kasvattaa sähkönjohtavuutta, mutta suhteellisen vähän verrattuna litiumiin. Parhaat ominaisuudet on saavutettu seostamalla samanaikaisesti sekä natriumilla että litiumilla. Litiumilla seostetulla nikkelioksidilla on korkeissa lämpötiloissa havaittu termosähköisiä ominaisuuksia, jotka vastaavat tällä hetkellä käytettyjen korkean lämpötilan termosähköisten materiaalien ominaisuuksia. Litiumilla seostettua nikkelioksidia on käytetty myös termosähkömoduulin prototyypissä yhdessä sinkkioksidin kanssa. [25]

Yksiarvoinen kuparioksidi on p-tyyppin puolijohde, jolla on luonnostaan matala varauksenkuljettajakonsentraatio. Sen yksinkertaisen kuutiollisen rakenteen ja tunnettujen kemiallisten ominaisuuksien perusteella uskotaankin, että kuparioksidin sähkönjohtavuus pystytään seostamaan riittävän korkealle tasolle korkean hyvyysluvun saavuttamiseksi [39]. Seostamisen lisäksi paljon käytetty tekniikka

siirtymämetallioksidien termosähköisen suorituskyvyn parantamiseksi on superhilarakenteiden muodostaminen ja uusimpana trendinä hybridisuperhilarat. Hybridisuperhiloissa yhdistetään epäorgaanisia ja orgaanisia materiaaleja, joilla on hyvin erilaiset akustiset ominaisuudet ja näin fononien sirontaa saadaan lisättyä.

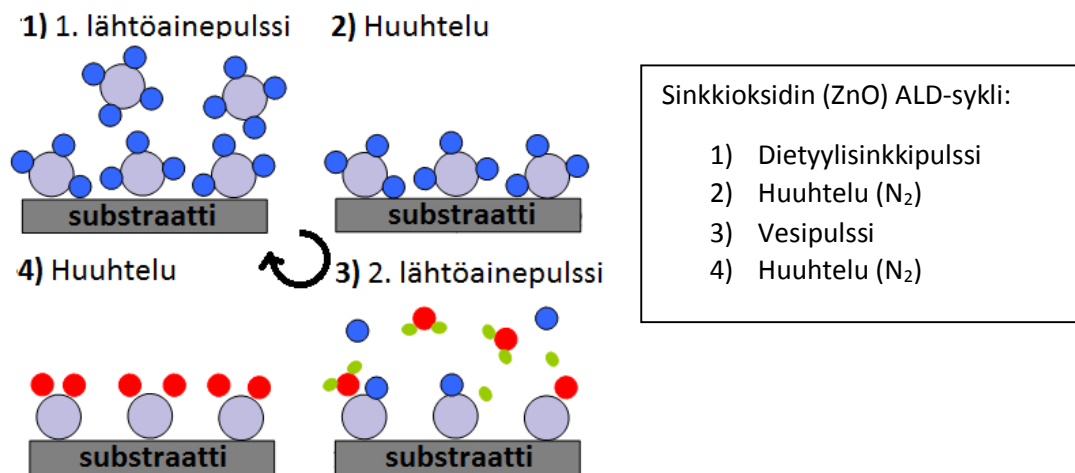
3.4 Oksidimateriaalien atomikerroskasvatus

Atomikerroskasvatus on suosittu jatkuvasti kasvattava ohutkalvojen kasvatusmenetelmä. Termosähköisten oksidihutkalvojen kasvattamisessa ALD:llä on monia etuja, kuten tarkka kontrolli yksittäisen atomikerroksen tasolla, jolloin saadaan kasvatettua epitaksiaalisia kalvoja. Useilla muilla menetelmillä oksidirakenne sisältää usein kidevirheitä, kuten epäjärjestyksiä ja kiderajoja, joihin varauksenkuljettajia jumittuu alentaen niiden liikkuvuutta [37]. Atomikerroskasvatus perustuu lähtöainepulssien itserajoittuviin kemiallisiin pintareaktioihin, joiden välissä tapahtuu aina reaktiokammion huuhtelu kantajakaasun avulla. Lähtöaine reagoi, kunnes aktiiviset paikat substraatin tai uloimman kerroksen pinnalla ovat täynnä, minkä jälkeen kantajakaasun avulla huuhdellaan ylimääräinen lähtöaine pois. Reaktioiden itserajoittuvuus mahdollistaa suurenkin alueen yhdenmukaisen päällystämisen, erinomaisen konformaalisuuden ja kontrollin kalvon paksuuden suhteen. Kalvon paksuutta voidaan säätää syklien lukumäärän perusteella.

Lähtöaineiden valinnalla on suuri merkitys ALD:ssä. Tyypillisiä metallikationilähtöaineita ovat halidit, joissa metalliatomi on sitoutunut halogeeniatomiin. Halogeenien kanssa ongelmana on tosin kalvon kontaminoituminen. Parhaiten lähtöaineena toimii metalli, jolla on korkea terminen stabiilius, jolloin se ei hajoa omia aikojaan pelkän lämmön vaikutuksesta. Organometalliset yhdisteet ovat myös nousseet kiinnostavaksi vaihtoehdoksi, koska niillä on sekä korkea haihtuvuus että reaktiivisuus. Happilähteen valitseminen on aivan yhtä tärkeää. Vesi on yleisin käytetty happilähteen lähtöaine, mutta välillä otsonin käyttö on välttämätöntä, koska se on vahvempi hapettaja. [46] Merkittävänä etuna ALD:llä on se, että tarvittavat ja mahdolliset lämpötilat ovat yleensä alhaisempia kuin muissa kemiallisissa kaasu-

kasvatusmenetelmissä, mikä mahdollistaa esimerkiksi laajemman substraatti- ja lähtöainevalikoiman [36].

Kuvassa 14 on esitettyä havainnollistava kuva ALD-syklistä, jossa näkyy lähtöaineiden ja huuhteluiden vuorottelu. Esimerkkinä kuvaan perustuen on selostettu tyypillisen n-tyyppin termosähköisen oksidimateriaalin, sinkkioksidin, ALD-sykli. Ensimmäisessä vaiheessa dietyylisinkkipulssi päästetään reaktiokammioon, jossa se reagoi substraatin aktiivisten kohtien kanssa. Toisessa vaiheessa reagoimatta jäänyt dietyylisinkki huuhdellaan pois typpikaasun avulla, minkä seurauksena reaktiokammio on puhdas seuraavan lähtöaineen tullessa ja reaktiot tapahtuvat näytteen pinnalla eivätkä hajanaisesti reaktiokammion sisällä. Kolmannessa vaiheessa vesipulssi reagoi dietyylisinkin pinnalla muodostaen sinkkioksidia ja lopuksi ylimääräinen vesi huuhdellaan pois. Nämä neljä vaihetta muodostavat yhden ALD-syklin. Sykliä toistetaan niin kauan, että on saavutettu haluttu ohutkalvon paksuus.



Kuva 14. ALD-sykli. Muokattu lähteestä [47].

Atomikerroskasvatus ei ole vielä saavuttanut suurta suosiota termosähköisten oksidimateriaalien kasvatuksessa, mutta sen lukuisat erinomaiset ominaisuudet ja parempi ymmärtäminen lisäävät sen käyttöä jatkuvasti. Menetelmän hyödyntämisessä ollaan n-tyyppin oksidimateriaalien suhteen huomattavasti pidemmällä kuin p-tyyppin materiaalien kanssa. Esimerkiksi n-tyyppin sinkki- ja titaanioksidoille on jo

melko vakiintuneet kasvatusprosessit ja tutkimuksessa keskitytäänkin jo pitkälti näiden yhdisteiden ominaisuuksien muokkaamiseen yhä paremmiksi. Muutamia p-tyypinkin oksidimateriaaleja on kasvatettu jo ALD:llä, mutta optimaalisia lähtöaineita ja kasvatusparametreja etsitään vielä. Esimerkiksi nikkelioksidia on kasvatettu jo jonkin verran ALD:llä. Kasvatuksissa on kokeiltu useita erilaisia lähtöaineita, mutta monilla lähtöaineilla on ongelmana alhainen haihtuvuus, liian korkea sulamispiste, kaasufaasin epästabiilius ja reaktiivisuus, myrkyllisyys, alhainen kasvunopeus sekä hiilen kontaminoituminen rakenteeseen. Hapettavana lähtöaineena otsoni on todettu nikkelioksidin tapauksessa vettä paremmaksi, koska sillä on suurempi hapetuspotentiaali, mikä mahdollistaa nopeammat reaktiot matalammissa lämpötiloissa. Otsonin avulla saadaan myös kasvatettua vedyttömiä nikkelioksidikalvoja ja lisäksi ylimääräinen otsoni on helpompi huuhdella pois reaktiokammista. Nikkelioksidia on onnistuttu kasvattamaan ALD:llä menestyksekkäästi ainakin käyttäen lähtöaineena nestemäistä $\text{Ni}(\text{dmamb})_2\text{:a}$, jolla on hyvä haihtuvuus. Kasvatusten tuloksena on nikkelioksidille saatu kuutiollinen monikiteinen rakenne, jolla on järjestäytymätön orientaatio. Kasvatetut ohutkalvot olivat sileitä eikä pintavirheitä esiintynyt. Myös kalvon paksuus oli tasainen eli kalvot olivat korkealaatuisia. [36]

Myös kuparioksideja on onnistuttu kasvattamaan ALD:llä p-tyypin oksidimateriaalien joukosta. Kasvatuksissa on kokeiltu useita erilaisia lähtöaineyhdistelmiä, kuten $\text{Cu}(\text{thd})_2$ ja ilma, $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ ja vesi, $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ja otsoni sekä CuCl ja vesi. Kaikilla lähtöaineilla on omat haasteensa eli ideaalisen kasvun saavuttaminen vaatii vielä paljon tutkimusta. Esimerkiksi kaksiarvoisen kuparioksidin kasvattamisessa $\text{Cu}(\text{acac})_2$:lla ja otsonilla sopivaksi lämpötilaväliksi on havaittu 150-230 °C. 240 °C:n yläpuolella havaittiin epäyhdenmukaista kasvua ja selviä konsentraatiogradientteja filmissä. Lisäksi pinnan karheus kasvaa paksummilla kalvoilla kasvatuslämpötilan noustessa. Tähän voi vaikuttaa lähtöaineiden osittainen hajoaminen korkeissa lämpötiloissa, mikä voi johtaa kontrolloimattomaan kasvuun. Lisäksi pinnan karheuden voi vaikuttaa rakenteen kiteisyyden muutokset. Korkeamman lämpötilan on havaittu parantavan kiteisyyttä. Myös johtavuus riippuu paljon kasvatuslämpötilasta.

Se laskee lämpötilan noustessa, koska kiteisyyden parantuessa resistiivisyys kasvaa. [48] Taulukkoon 1 on koottu yksiarvoisen kuparioksidin kasvattamiseen käytettyjä lähtöaineita ja niiden ominaisuuksia. Jokaisella lähtöaineella on omat ongelmansa, joista tyypillisiä ovat esimerkiksi lähtöaineen alhainen haihtuvuus ja fluorin esiintyminen, joka aiheuttaa heikkoa adheesiota.

Taulukko 1. Yksiarvoisen kuparioksidin eri lähtöaineyhdistelmien ominaisuuksia.

Cu-lähtöaine	O ₂ -lähtöaine	Kasvatus- lämpötila (°C)	Ominaisuuksia
Cu(hfac) ₂ [49]	H ₂ O	210 – 300	<ul style="list-style-type: none"> - Fluorattu → heikko adheesio - Sisältää kidevettä - Korkea höyrynpaine - Suuri kasvunopeus - Erinomaiset sähköiset ominaisuudet
CuCl [50]	H ₂ O	350 →	<ul style="list-style-type: none"> - Alhainen haihtuvuus - Kalvot sisältävät metallista kuparia - Epätasainen paksuus (HCL → etsaus)
(nBu ₃ P) ₂ Cu(acac) [51]	H ₂ O + O ₂	120 – 160	<ul style="list-style-type: none"> - Alhainen haihtuvuus - Matala höyrynpaine → vaatii suuren määrän argon-kantajakaasua
C ₁₄ H ₃₂ N ₂ O ₂ C ₄ [52]	H ₂ O	140 – 160	<ul style="list-style-type: none"> - Puhtaita ja stoikiometrisiä kalvoja - Korkea höyrynpaine - Alhainen kasvunopeus

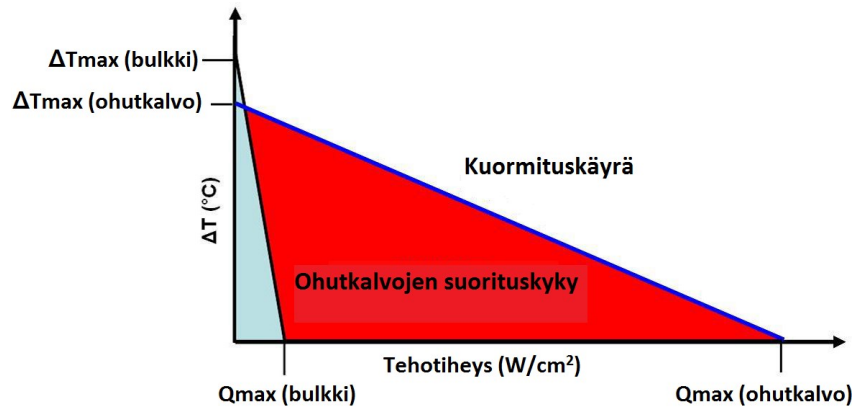
4 Termosähköiset ohutkalvomoduulit

Energianlähteiden miniatyrisointi on yksi suurimpia haasteita mikro- ja nanoluokan sähkölaitteiden kehittämisessä. Nykyisiä energianlähteitä ei nimittäin voida skaalata mikro- ja nanoluokkaan ilman, että ne menettävät purkautumiskykynsä. Tähän ongelmaan yhtenä ratkaisuna ovat termosähköiset ohutkalvomoduulit, joiden avulla lämpöenergia pystytään muuttamaan sähköksi tehokkaasti myös mikro- ja nanoluokan sähkölaitteissa. Tässä luvussa käsitellään termosähköisten ohutkalvomoduulien ominaisuuksia ja mahdollisia sovelluskohteita.

4.1 Ominaisuudet

Termosähköisten ohutkalvojen paksuus vaihtelee nanometriluokasta muutamiiin kymmeniin mikrometreihin. Ohutkalvomoduulit kokonaisuudessaan ovat puolestaan yleensä noin 5-20 μm paksuja, kun perinteiset bulkkimoduulit taas ovat useamman sadan mikrometrin paksuisia [53]. Termosähköisistä ohutkalvomoduuleista voidaan siis tehdä jopa 100 kertaa ohuempia kuin bulkkimoduuleista. Lämpövuon ollessa kääntäen verrannollinen termosähköisen materiaalin paksuuteen, on ohutkalvoilla huomattavasti suurempi lämpövuoto kuin bulkeilla [54]. Termosähköiset ohutkalvomoduulit ovatkin kiinnostuksen kohteena, koska niillä saavutetaan suurempi tehoteho lyhempien termoelementtien ansiosta. Lyhyet termoelementit mahdollistavat poikkeuksellisen korkeita lämpövirtoja ja matalan lämpöresistanssin, mikä johtaa suurempaan tehotehoon verrattuna perinteisiin termosähköisiin moduuleihin [3]. Maksimaalinen saavutettava lämpötilaero ei nimittäin riipu termosähköisen moduulin paksuudesta, toisin kuin maksimaalinen lämpövuoto. Lämpövuoto kasvaa merkittävästi materiaalin ohentuessa. Toisaalta myös lämpöresistanssi pienenee materiaalin ohentuessa, mikä on usein ongelmana ohutkalvomoduuleissa. [53]

Ohutkalvojen tuomia muita etuja ovat luonnollisesti niiden pieni koko, komponenttien edulliset kustannukset, korkea jäähdytysteho ja nopea vasteaika [7]. Ohutkalvoilla on positiivinen vaikutus materiaalien termosähköisiin ominaisuuksiin, koska ne aiheuttavat pienen mittakaavan kvantittumista parantaen sähkönjohtavuutta ja lisäksi ne alentavat tyypillisesti hilan lämmönjohtavuutta [18]. Termosähkömoduulin muotoilusta riippuen ohutkalvomoduuleilla voi olla vain muutaman millisekunnin pituinen terminen vasteaika, mikä mahdollistaa nopean lämmittämisen ja jäähdyttämisen lämpötilatasapainon säilyttämiseksi [54]. Kuvassa 15 on esitetty vertailun vuoksi bulkki- ja ohutkalvotermosähkömoduulien kuormituskäyrät, joista nähdään moduulin mahdollinen lämpötilaero tehon funktiona. Kuvaajan perusteella bulkkimoduulien avulla voidaan saavuttaa hieman korkeampi maksimaalinen lämpötilaero, mutta saatava teho ja mahdollinen käyttöalue ovat niillä huomattavasti ohutkalvomoduuleja alhaisempia.



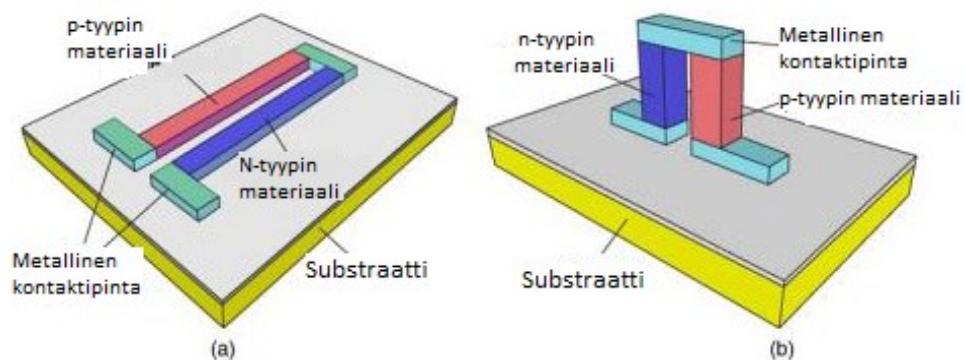
Kuva 15. Bulkki- ja ohutkalvotermosähkömoduulien kuormituskäyrät. Muokattu lähteestä [54].

Pienikokoisissa termosähköisissä laitteissa tärkeitä parametreja laitteen tehokkuuden kannalta ovat termoelementtien pituus ja niiden jalanjälki eli pinta-ala. Nämä vaikuttavat siihen, miten tiheästi termosähköisiä pareja voidaan asettaa substraatille. Tällä hetkellä useat termosähköiset laitteet koostuvat bulkkimateriaaleista, jotka on puristettu kasaan pienemmän tilavuuden saavuttamiseksi. Ohutkalvot ovat jo valmiiksi pienempiä ja ne saadaan paremmin sopimaan haluttuun jalanjälkeen ja lämpövuohon. Tämä on erittäin tärkeää, jotta termosähköinen moduuli saadaan mahtumaan sille tarkoitettuun tilaan laitteessa. [7]

Ohutkalvomoduulien termosähköiset sovelluskohteet voidaan jakaa termoelementtien asetteluun perusteella tason suuntaisiin ja tasoa vastaan kohtisuoriin sovelluksiin. Molemmat sovellustyyppit ovat kehityksen alaisina ja niillä on omat etunsa, haasteensa ja sovelluskohteensa. Tasoa vastaan kohtisuoriin elementteihin perustuvat laitteet ovat rakenteeltaan melko samanlaisia kuin termosähköiset bulkkimoduulit, joita käytetään tällä hetkellä olevissa kaupallisissa sovelluksissa [55]. Ohutkalvomoduuleissa elementit ovat toki merkittävästi lyhyemmät ja niiden poikkileikkaus on pienempi. Tasoa vastaan kohtisuorissa ohutkalvomoduuleissa termosähköiset elementit ovat kohtisuorasti substraatilla, jolloin myös lämpövuoto on kohtisuorasti tasoa vastaan [7]. Niillä on erittäin nopeat jäähdytys- ja lämmitysominaisuudet ja aktiivista materiaalia tarvitaan vain 1/40 000 osa verrattuna siihen mitä vastaavaan bulkkimoduuliin tarvitaan. Materiaalien sisäinen korkea hyvyysluku on kuitenkin erittäin vaikea siirtää moduulin korkeaksi suorituskyykyksi. Osa ongelmista johtuu moduulin

kokoonpanosta aiheutuvasta korkeasta sähköisestä ja termisestä resistanssista. Tasoa vastaan kohtisuoriin elementteihin perustuvia moduuleja sovelletaan esimerkiksi jäähdyttimiin ja generaattorisovelluksiin. [55] Tasoa vastaan kohtisuoria termosähköisiä moduuleja voidaan valmistaa sarjatuotantona suhteellisen alhaisilla yksikkökustannuksilla ja myös raaka-aineita kuluu vähemmän suhteessa muihin ohutkalvomoduulien valmistustekniikkoihin [56]. Tasoa vastaan kohtisuorat moduulit ovat yleisesti myös erittäin pieniä ja ne sisältävät tuhansia termopareja. Tasoa vastaan kohtisuoran termosähköisen moduulin perusrakenne on esitetty kuvassa 16b.

Tason suuntaisissa termosähköisissä laitteissa termosähköiset elementit ovat puolestaan substraatilla tason suuntaan aseteltuina, minkä seurauksena myös lämpötilaero syntyy pinnan suuntaisesti. Tässä tapauksessa substraatti toimii niin sanottuna kiertotienä lämmönkulkeutumiselle, mikä voi olla haitaksi suorituskyvylle [7]. Tason suuntaiset moduulit soveltuvat lähinnä sensoreihin. Sensoreissa onkin tärkeää estää lämmön kulkeutuminen substraatin kautta, minkä takia substraatilla on oltava erittäin matala lämmönjohtavuus tai se olisi onnistuttava poistamaan kokonaan [55]. Lisäksi tason suuntaisten termosähköisten moduulien vaatima jalanjälki on luonnollisesti huomattavasti suurempi kuin tasoa vastaan kohtisuorilla moduuleilla. Toisaalta korkeudeltaan ne ovat puolestaan matalampia kuin tasoa vastaan kohtisuorat moduulit. Suurella pinta-alalla on myös etuna useiden yleisten mikrotason valmistusmenetelmien käytön mahdollistaminen. Tason suuntaisen termosähköisen ohutkalvomoduulin perusrakenne on esitetty kuvassa 16a. [56]



Kuva 16. a) Tason suuntainen termosähköinen ohutkalvomoduuli. b) Tasoa vastaan kohtisuora termosähköinen ohutkalvomoduuli. Muokattu lähteestä [56].

Termosähköisiä ohutkalvomoduuleja uskotaan tulevaisuudessa käytettävän lukuisiin sovelluksiin. Yhdistämällä kaksiulotteisia termosähköisiä ohutkalvoelementtejä sarjaan voidaan nimittäin saavuttaa suhteellisen korkea jännite, samanaikaisesti pienen tilavuuden kanssa. Yleisesti ohutkalvojen hyötysuhde on kuitenkin vielä matalampi kuin bulkeilla, koska ohutkalvoissa lämpöhäviöt ovat suurempia. Ohutkalvojen ohuudesta seuraa kuitenkin muita huomattavia etuja. Ohutkalvomoduuleja on helppo siirtää ja niiden integraatio on suhteellisen yksinkertaista. Verrattuna bulkkeihin ohutkalvoja on myös helpompi valmistaa käyttäen mikrosähkökemiallisia systeemiprosesseja, kuten litografiaa. [57] Termosähköiset ohutkalvot osoittavatkin suurta potentiaalia erityisesti integroitujen termosähköisten laitteiden mikrovalmistukseen ja lisäksi ne tuovat joustavuutta erinäisten laitteiden asennukseen. Ohutkalvomoduulien haasteet puolestaan liittyvät alhaisen hyötysuhteen lisäksi suurimmaksi osaksi ohutkalvojen kasvatusprosessiin. Tehokkaiden materiaalien löytäminen ja niiden kasvattaminen korkealaatuisiksi kustannus- tehokkaasti vaatii vielä lisää tutkimusta. [58]

4.2 Sovelluskohteet

Termosähköisillä ohutkalvomikrolaitteilla on kova kysyntä moniin erilaisiin sovelluskohteisiin. Erityisesti Peltier-jäähdyttimet ovat tällä hetkellä suosittuja eri laitteiden paikallisessa jäähdytyksessä. Jäähdytyslaitteita tarvitaan esimerkiksi useissa biologisissa, sähköisissä ja fononisissa sovelluksissa [45]. Niitä voidaan hyödyntää esimerkiksi sirujen ”hot spot” –jäähdytyksessä sekä useissa telekommunikaatio- ja anturisovelluksissa. Nämä sovellukset toimivat lähinnä meitä ympäröivissä lämpötiloissa eli niihin tarvitaan matalan lämpötilan termosähköisiä materiaaleja. Termosähköisillä ohutkalvojäähdyttimillä on mahdollista saavuttaa erittäin korkea jäähdytysteho, joka voi olla jopa yli 500 W/cm^2 , kun makroluokan Peltier-jäähdyttimillä vastaava arvo on lähempänä 10 W/cm^2 :ä. Lisäksi ohutkalvotmoduulit ovat erittäin pieniä, joten niillä on myös pieni terminen massa, mikä mahdollistaa Peltier-jäähdyttimien erittäin nopean vaste-ajan. Nopea reagoiminen lämpötilan muutoksiin nopeuttaa antureiden toimintaa, stabiloi emittereitä, kuten lasereita ja

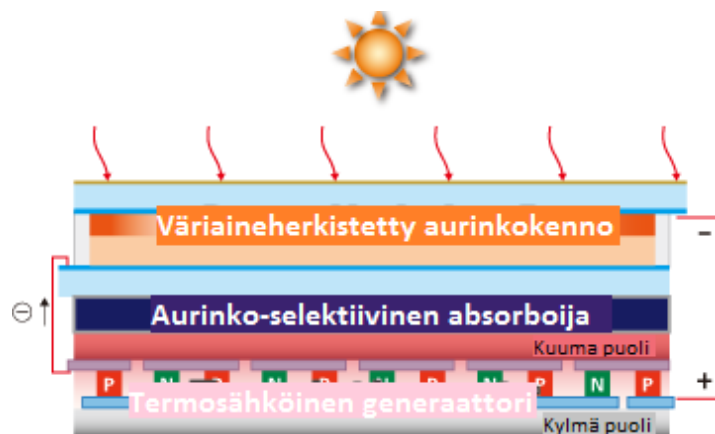
LEDejä, sekä tarjoaa suuren määrän sovelluksia kuituoptiikan, biolääketieteen, lääketieteen ja mikrofluidistiikan aloilla. [59]

Hyödyllinen sovelluskohde ohutkalvo-Peltier –jäähdyttimille löytyy esimerkiksi biologiassa ja biotieteissä, joissa käytetään paljon polymeerasiketjureaktiota (*Polymerase chain reaction*, PCR), jonka avulla tuotetaan miljoonia kopioita DNA sekvenssistä esimerkiksi sairauksien ja geneettisten sormenjälkien tutkimiseksi. PCR vaatii DNA-näytteen kierrätystä eri lämpötiloissa 40 ja 90 asteen välillä. Ohutkalvot mahdollistavat nopeamman jäähdyttämisen ja lämmittämisen kuin tällä hetkellä käytetyt bulkkitermosähköiset materiaalit. Peltier-jäähdyttimet voivat toimia myös lämmittiminä, kun sähkövirran polarisuus muutetaan vastakkaiseksi. Eli myös paikallinen lämmitys onnistuu. [7]

Jäähdytys- ja lämmitysovellusten lisäksi termosähköiset ohutkalvomuodut soveltuvat generaattoreiksi, joissa hyödynnetään hukkalämpöä sähkön tuottamiseksi [55]. Termosähköiset ohutkalvomuodut sopivat hyvin energian talteenotto-sovelluksiin, koska joissain laitteissa on tilaa vain pienelle energianlähteelle tai laitteessa voidaan tarvita suuri ulostulojännite pienestä lämpötilaerosta [7]. Lisäksi ohutkalvomuodut tarjoavat suuren tehotiheyden. Termosähköisten generaattorien toimintaympäristöt ovat kuitenkin tyypillisesti erittäin vaativia, koska hyödynnettävä hukkalämpö ei luultavasti ole vakio- lämpötilassa, vaan sen lämpötila voi vaihdella suurestikin. Esimerkiksi autojen pakokaasujen lämpötila vaihtelee toistuvasti ja erittäin lyhyessä ajassa huoneelämpötilasta yli 600 K:iin. Termosähköisillä generaattoreilla pitää siis olla kyky pienentää paikallista lämpökuormaa, joka aiheutuu jatkuvista lämpöshokeista ja -sykleistä. Termosähköisten ohutkalvomuodujen soveltaminen generaattorisovelluksiin laajassa mittakaavassa on kuitenkin tärkeä tavoite, sillä se mahdollistaisi suuria muutoksia energiantuotannossa ja –kulutuksessa. [12]

Termosähköiset ohutkalvomuodut ovat tällä hetkellä tutkimuskohteena myös termisiin valosähköisiin hybridiaurinkogeneraattoreihin, jonka rakenne on esitetty

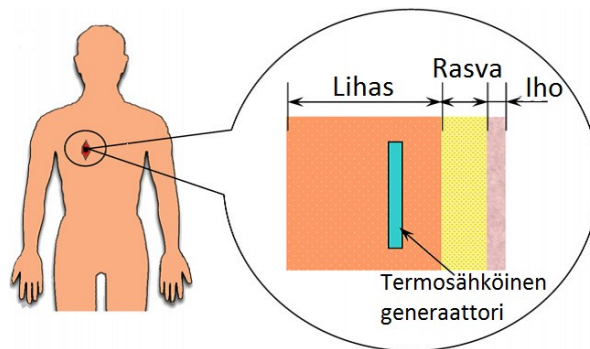
kuvassa 17. Termosähköisten ohutkalvojen tarkoituksena on parantaa jo olemassa olevien aurinkokennojen hyötysuhdetta, mahdollistamalla lähes koko auringonvalo-alueen hyödyntäminen. Termosähköisten aurinkogeneraattoreiden hyötysuhde yksinään on alle 5 %, mikä on alhaisempi kuin kaupallisesti käytetyillä aurinkokennoilla [60]. Hyötysuhde riippuu lämpötilaerosta kuuman ja kylmän puolen välillä, sekä tietysti materiaalien hyvyysluvuista. Kasvattamalla termosähköinen ohutkalvo aurinkokennon pinnalle saadaan kokonaishyötysuhdetta selvästi parannettua, koska termosähköiset materiaalit pystyvät hyödyntämään myös auringon säteilyspektrin IR-osaa, jota perinteiset aurinkokennot eivät hyödynnä [9]. Hybridiaurinkogeneraattorin hyötysuhde on saatu 1,3 % paremmaksi kuin pelkän aurinkosähkömoduulin [60]. Hyötysuhdetta uskotaan tulevaisuudessa voitavan parantaa edelleen, optimoimalla termosähköisen elementin paksuus ja moduulin substraatti. Hybridiaurinkogeneraattoreissa termosähköisen moduulin kylmän puolen jäähdyttäminen, lämpötila-eron säilyttämiseksi, tapahtuu kierrättämällä jäähdyttävää nestettä. Liikkuvaa nestettä voidaan samanaikaisesti hyödyntää esimerkiksi höyrymoottorin tavoin tai ylimääräisen auringon lämpöenergian kerääjänä. [9]



Kuva 17. Terminen valosähköinen hybridiaurinkokenno. Muokattu lähteestä [61].

Mahdollinen sovelluskohde termosähköisille ohutkalvomuoduille ovat myös implantoitavat lääketieteelliset laitteet, kuten sydämentahdistimet ja sisäkorva-implantit. Näiden laitteiden energiansaanti on tyypillisesti suuri haaste ja usein potilaan eliniän ja lääketieteellisen laitteen toimintaiän välillä on eroavaisuus. Termosähköisten materiaalien avulla voitaisiin korvata tällä hetkellä usein käytetyt

litiumakut ja säästyä leikkauksilta akun toiminnan tarkistamiseksi tai sen vaihtamiseksi. Laitteet hyödyntäisivät ihmisen vartalon ja ihon välistä lämpötilaeroa toiminnan kannalta vaadittavan energian tuottamiseksi. Kuvassa 18 on esitetty havainnollistava kuva implantoitavan lääketieteellisen laitteen sijainnista ihmiskehossa. Laite siis sijaitsee iho- ja rasvakerroksen alla lihaskudoksessa, joiden välistä lämpötilaeroa käytettäisiin energiantuottamiseen. [62]



Kuva 18. Havainnollistava kuva termosähköisen implantoitavan lääkinnällisen laitteen sijainnista ihmiskehossa. Muokattu lähteestä [62].

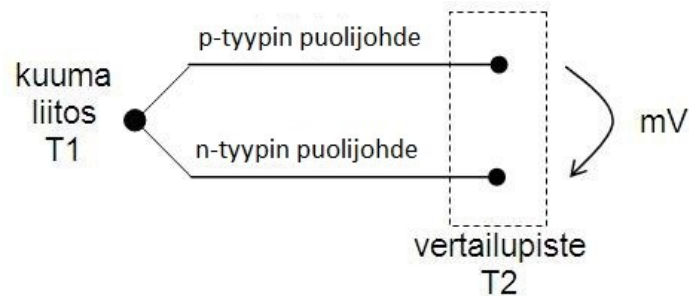
Suuren mielenkiinnon kohteena oleva tulevaisuuden sovelluskohde termosähköisille ohutkalvoille on myös puettava elektroniikka, joka perustuu vielä tällä hetkellä suurimmaksi osaksi paristoihin. Tällaiset sovellukset voivat liittyä esimerkiksi erilaisiin hyvinvointiin liittyviin antureihin tai viihdekäyttöön. Puettavassa elektroniikassa termosähköiset materiaalit hyödyntävät vartalon ja ympäristön välisen lämpötilaeron energian tuottamiseksi. Lämmön haihtuminen ihmisen eri kehonosista vaihtelee paljon, mutta tutkimusten perusteella lämpövirta on keskimäärin $22\text{ °C:ssa } 1 - 10\text{ mW/cm}^2$. Tällä hetkellä termosähköisten materiaalien tehotiheyksien on raportoitu olevan vain alle $60\text{ }\mu\text{W/cm}^2$. Termosähköllä toimiva rannekello on esimerkiksi termosähköön perustuvasta puettavasta elektroniikasta. Ranteesta saatava lämpövirta on tyypillisesti korkea, koska lämpöä kuljettava värttinävaltimo kulkee siinä niin lähellä ihon pintaa. Nousussa on myös suoraan tekstiileihin liitettävä elektroniikka. Erityisesti tämän vuoksi on tärkeää kehittää joustavia termosähköisiä materiaaleja, jotta saadaan suurempi pinta-ala ihon ja termosähköisen materiaalin välille. Lisäksi tekstiileihin liitettyjen materiaalien tulisi kestää tekstiileille tyypillistä rasitusta, kuten

taittumista, rypistymistä ja jopa pesua. Tämän vuoksi ohutkalvot ovat merkittävässä roolissa puettavan elektroniikan kehittämisessä. [10]

Termosähköisiä ohutkalvomoduuleja voidaan soveltaa myös lukuisiin erilaisiin anturisovelluksiin. Niitä voidaan käyttää niin lämpötilan kuin kemiallisista reaktioista syntyneen lämmönkin mittaamiseen sekä esimerkiksi kaasujen tunnistamiseen. Lämpötila-antureissa tavoiteltuja ominaisuuksia ovat matala sähkön- ja lämmönjohtavuus ja korkea Seebeck-vakio suuren ulostulojännitteen saavuttamiseksi. Matala sähkönjohtavuus vähentää hukkaenergiaa ja matala lämmönjohtavuus puolestaan rajoittaa lämmönvaihtoa mittapisteen ja muun mittalaitteiston kanssa, pienentäen lämpöhäviöitä. Termisiä sensoreita voidaan käyttää myös havaitsemaan useanlaisia sähköisiä, magneettisia, kemiallisia ja säteilysignaaleja. [9]

Perinteisin termosähköinen anturisovellus on termoelementti, jota käytetään lämpötilan mittaamiseen. Termoelementti koostuu kahdesta erilaisesta johtavasta materiaalista, jotka on toisesta päästä liitetty yhteen, toisten päiden ollessa isotermisesti kontaktissa, mutta sähköisesti eristettynä toisistaan [6]. Perusrakenne on esitetty kuvassa 19. Toisen materiaalin on siis oltava n-tyyppin ja toisen p-tyyppin puolijohde, jolloin niillä on erimerkkiset Seebeck-vakiot [63]. Lämpötilaero kerääntyy liitoksen ja johtojen välille, minkä seurauksena syntyy jännite-ero, jonka avulla tuntematon lämpötila voidaan määrittää. Anturin herkkyys riippuu materiaalien Seebeck-vakioiden eroavaisuudesta. Mitä enemmän ne eroavat, sitä suurempi jännite-ero saadaan aikaiseksi ja sitä herkempi anturi on [6]. Ohutkalvomoduulien herkkyyttä on tutkittu mittaamalla syntyvää jännitettä suhteessa lämpötilan muutokseen ja verrattu kaupallisten termoelementtien vastaaviin tuloksiin. Tutkitun ohutkalvomoduulin todettiin olevan yhtä herkkä kuin yleisesti käytetyt termoelementit lämpötilavälillä 20 – 200 °C [63]. Lisäksi termosähköiset ohutkalvomoduulit voivat toimia antureina ilman ulkoista tehon lähdettä, koska Seebeck-vakion seurauksena syntyvä jännite-ero voidaan hyödyntää sähköksi. Samalla periaatteella toimivat myös muut termosähköiset anturit. Esimerkiksi kemiallisia reaktioita

voidaan seurata vapautuvan tai sitoutuvan lämpöenergian avulla. Termosähköisten materiaalien teholla toimivien anturien odotetaan valtaavan markkinat lähitulevaisuudessa. [7]



Kuva 19. Termoelementin perusrakenne. Muokattu lähteestä [64].

5 Atomikerroskasvatus tekstiileille

Polymeerien päällystäminen ALD:llä on suuren kiinnostuksen kohteena erityisesti erilaisten suojapinnoitteiden ja pintoja muokkaavien kerroksien vuoksi. Pinnoittamalla polymeerejä pystytään esimerkiksi parantamaan suojaominaisuuksia, kontrolloimaan adheesiota ja muokkaamaan pinnan kosteutta. Nesteet ja kaasut pääsevät nimittäin helposti tunkeutumaan tekstiilien läpi, mikä ei ole yleensä toivottavaa. Suojapinnoitteiden avulla tämä voidaan estää. Toisaalta polymeereille voidaan luoda myös täysin uusia ominaisuuksia, kuten esimerkiksi kyky toimia sähkönjohteena tai termosähköisenä materiaalina. Kyky kontrolloida reaktioita ALD-lähtöaineiden ja polymeerien välillä avaa siis täysin uudenlaisia mahdollisuuksia niin tekstiilien kuin ALD-materiaalienkin prosessoinnin suhteen. [65] Uudet saavutettavat ominaisuudet mahdollistavat uusia innovaatioita koko tekstiiliteollisuuteen. Erityisesti tekstiilien päällystäminen keraamisilla epäorgaanisilla materiaaleilla mahdollistaa mielenkiintoisten uudenlaisten elektroniikkaa ja tekstiilejä yhdistävien teknologioiden kehittämisen esimerkiksi puettavaan elektroniikkaan liittyen. [66]

5.1 Tekstiilien rakenne ja ominaisuudet

Perinteisillä tekstiileillä tarkoitetaan yleensä kudottuja tai neulottuja rakenteita, joita käytetään tyypillisesti vaatetukseen ja erilaisiin kestäviin kankaisiin [66]. Ei-perinteisillä tekstiileillä puolestaan tarkoitetaan ei-kudottuja tekstiilirakenteita. Molemmissa tapauksissa tekstiilit koostuvat kuiduista, jotka puolestaan muodostuvat polymeereistä [67]. Kuidut voidaan jakaa alkuperänsä mukaan synteettisiin ja luonnonkuituihin. Ei-kudottujen tekstiilien valmistus on yleensä huomattavasti nopeampaa ja lisäksi ne mahdollistavat useita erinomaisia ominaisuuksia tekstiileille esimerkiksi lisäämällä niiden joustavuutta ja hengittävyttä sekä parantamalla niiden ulkonäköä ja tuntua. Ei-kudottujen tekstiilien valmistusprosessissa on myös helppo muuttaa kuidun halkaisijaa, tiheyttä ja orientaatiota ja näin saavuttaa halutunlaisia tekstiilirakenteita. Tämän vuoksi niitä käytetäänkin erityisesti monissa teknisissä tekstiilituotteissa. Ei-kudotuissa tekstiileissä kuidut ovat satunnaisesti jakautuneet, jolloin tekstuuria on vaikeampi havaita paljain silmin. Kuitujen satunnaisesta jakautumisesta johtuen tekstiileissä esiintyy fysikaalista anisotropiaa, joka vaikuttaa muun muassa mekaanisiin ja sähköisiin ominaisuuksiin. Vaikutus mekaanisiin ominaisuuksiin näkyy erityisesti siinä, että tekstiili reagoi venytykseen eritavoin riippuen venytyssuunnasta. Sähköisiin ominaisuuksiin fysikaalinen anisotrooppisuus vaikuttaa siksi, että elektronit liikkuvat helpommin kuidun pituuden suuntaisesti kuin niitä vastaan kohtisuorasti. [66]

Kriittinen komponentti kaikissa tekstiileissä ALD:n kannalta on kuidun pinta, jota yritetään muokata käyttötarkoitukseen sopivaksi. Tällä hetkellä tekstiilikuitujen pintoja käsitellään lähinnä hiili- ja amiinipohjaisilla yhdisteillä. Keraamisilla materiaaleilla on kuitenkin esimerkiksi sähköisiä ja mekaanisia ominaisuuksia, joita pelkkien polymeerien avulla ei pystytä saavuttamaan. Keraamiset epäorgaaniset pintakäsittelyt tarjoavat siis täysin uudenlaisia mahdollisuuksia tekstiilien muokkamiseen ja hyödyntämiseen. Keraamisten pinnoitusmenetelmien etuna verrattuna perinteisiin tekstiilejä muokkaaviin menetelmiin on se, että niillä voidaan mahdollisesti vaikuttaa vain tekstiilin pintakerrokseen, kun perinteiset käsittely-

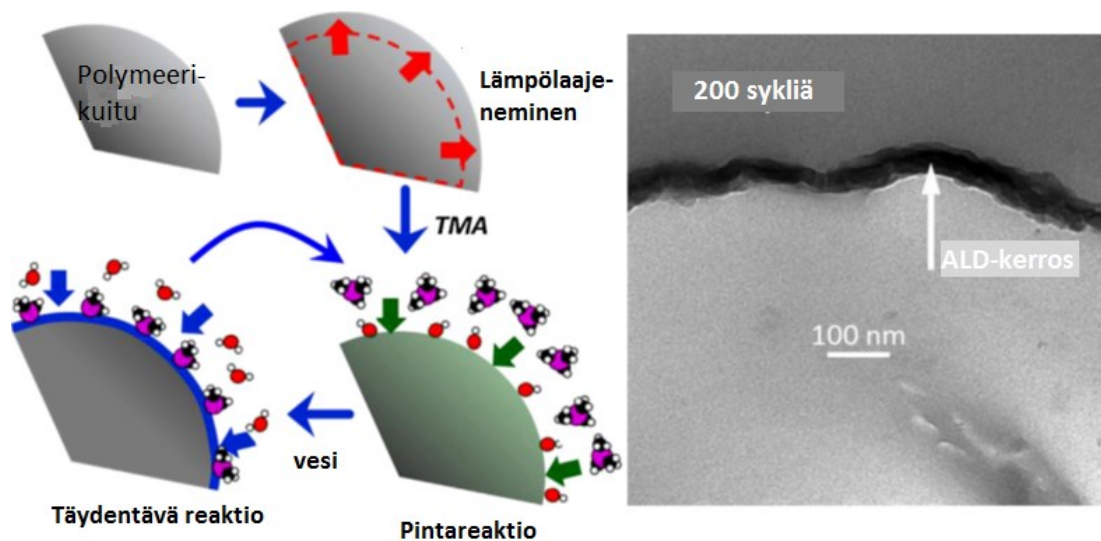
menetelmät taas tunkeutuvat myös tekstiilin sisälle. Erityisesti ALD:llä uskotaan pystyttävän suorittamaan tekstiileille yhdenmukaisia pintakäsittelyjä matalissa lämpötiloissa. Verrattuna muihin pintakemiaprosesseihin ALD mahdollistaa lisäksi suuremman valikoiman mahdollisia materiaaleja kasvatettavaksi ja myös eri materiaalien yhdisteleminen onnistuu helposti. [66] Varsinkin useiden metallioksidien ja metallien ALD-prosessit tapahtuvat lämpötiloissa, jotka sopivat yhteen myös tekstiilien kanssa. Joitain materiaaleja voidaan kasvattaa jopa huoneenlämpötilassa, mikä mahdollistaa ohutkalvojen kasvattamisen lähes kaikille tekstiileille. [65]

5.2 Kalvon kasvuun vaikuttavat tekijät

Substraattitekstiilin pinnan kemialliset ominaisuudet, lähtöainekemia ja prosessiparametrit vaikuttavat ALD-nukleaatioon polymeerin pinnalle [66]. Nukleaatiolla tarkoitetaan aineen olomuodonmuutoksen ensimmäistä vaihetta eli ALD:n tapauksessa kaasufaasissa olevan lähtöaineen reagoinnin alkamista substraatin tai toisen lähtöainekerroksen pinnalla. Laadukkaan pinnoitteen saavuttamiseksi rajapintanukleaation kontrolli on välttämätöntä. Laadukas pinnoite on kiteistä, tiheää ja konformaalista. Useimpien polymeerien ALD-päälystämisessä tapahtuu kuitenkin myös pinnanalaista lähtöaineiden diffuusiota ja reagoimista, joita ei havaita sovellettaessa ALD:tä kiinteille epäorgaanisille pinnoille. ALD-reaktiot kiinteillä substraateilla tapahtuvat substraatin pinnan reaktiivisilla paikoilla. Polymeerien pinnoilla ei kuitenkaan välttämättä esiinny reaktiivisia paikkoja ja monet polymeerit ovat lisäksi melko huokoisia ja näin läpäiseviä pienille molekyyleille, mikä mahdollistaa ALD-lähtöaineiden diffuusion polymeerisubstraatin sisään. Tämän seurauksena osalle polymeereistä muodostuu ALD:n avulla kiinteä tasainen pinta, kun toisilla saatetaan päätyä hyvin erilaisiin reaktiolopputuotteisiin. [65]

Teoriassa, jos polymeerin pinnalla on suuri reagoivien ryhmien tiheys, ALD-reaktio rajoittuu polymeerin pintaan. Vastaavasti, jos reagoivien ryhmien tiheys pinnalla on pieni tai niitä ei esiinny ollenkaan, pääsee lähtöaine diffuntoitumaan tekstiilin sisään.

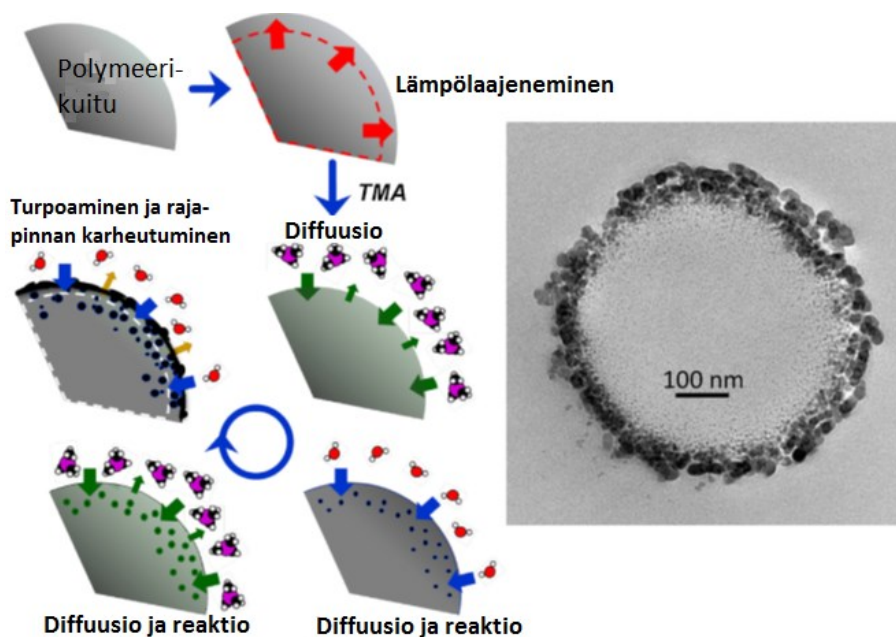
Kuvissa 20 ja 21 on esitetty havainnollistavat kuvat näistä kahdesta tilanteesta. Kuvissa näkyy polymeerikuidulle tapahtuvan kasvatusprosessin vaiheet ja läpäisy-elektronimikroskooppikuva (*Transmission electron microscopy*, TEM) kasvatuksen jälkeen. Käytännössä tilanne ei kuitenkaan ole näin yksinkertainen, vaan vaatii vielä lisätutkimuksia. Erityisesti tekstiilien huokoisuus luultavasti edesauttaa diffuntoitumista, vaikka reaktiivisia ryhmiä olisikin polymeerin pinnalla. Lähtöaineen koolla ja ligandirakenteella on myös merkitystä. Toisaalta lähtöaineiden diffuntoituminen ei ole aina huono asia, sillä se voi myös joskus parantaa esimerkiksi materiaalin mekaanisia ominaisuuksia. Diffuntoitumiseen voidaan vaikuttaa myös kaasufaasissa olevien lähtöaineiden ja polymeerin välistä reaktioaikaa säätämällä pulssipituuksien avulla. Pitkillä pulsseilla reaktiot ovat luonnollisesti kattavampia ja lähtöaineet ehtivät tunkeutua syvemmälle tekstiiliin. [65]



Kuva 20. Havainnollistava kuva alumiinioksidin ALD:stä polymeerikuidulle (puuvilla), jolla on reaktiivisia hydroksyyli ryhmiä pinnalla. Oikealla puolella TEM-kuva puuvillapolymeerin ja 200 syklin paksuisen alumiinioksidin välisestä rajapinnasta. Muokattu lähteestä [65].

Pääosin selluloosasta koostuva puuvilla on esimerkki luonnollisesta polymeeristä, jolla on suuri hydroksyyli ryhmäkonsentraatio tekstiilin pinnalla, mikä helpottaa ALD-prosessin nukleatiota. Tilannetta on havainnollistettu kuvassa 20, missä puuvillapolymeerin päälle on kasvatettu alumiinioksidia. Ensimmäisessä vaiheessa polymeeri lämpölaajenee, kun se lämmitetään reaktiolämpötilaan. Tämän jälkeen ensimmäinen

lähtöaine, trimetyylialumiini (TMA), päästetään reagoimaan puuvillan hydroksyyli-ryhmien kanssa, joita esiintyy pinnalla runsaasti. Seuraavaksi ylimääräinen TMA huuhdellaan pois kantajakaasun avulla. Toinen lähtöaine eli vesi reagoi TMA:n kanssa muodostaen alumiinioksidikerroksen puuvillapolymerin pinnalle, jonka jälkeen suoritetaan taas reaktiokammion huuhtelu. Näitä vaiheita toistamalla kasvatetaan halutun paksuinen alumiinioksidikalvo. Oikeanpuoleisesta läpäisyelektronimikroskooppikuvasta nähdään, että puuvillan ja alumiinioksidin välillä on selkeä rajapinta eli lähtöaineiden diffuusiota ei tapahdu. On tärkeää muistaa, että tämä on teoreettinen malli. Usein selkeää rajapintaa ei havaita polymerin ja epäorgaanisen materiaalin välillä. Käytännössä myös puuvillan tapauksessa saattaa tapahtua diffuusiota. Joissakin tutkimuksissa on tosin onnistuttu jo kasvattamaan tekstiileille konformaalisia ohutkalvoja, joilla on tasainen pintarakenne. [67]



Kuva 21. Havainnollistava kuva alumiinioksidin ALD:stä polymeerikuidulle (polypropeeni), jolla ei ole reaktiivisia ryhmiä pinnalla. Oikealla puolella TEM-kuva polypropeenipolymerin ja alumiinioksidin välisestä rajapinnasta. Muokattu lähteestä [65].

Synteettisen ei-kudotun polypropeenin pinnalla ei esiinny reaktiivisia ryhmiä, joiden kanssa ALD-lähtöaineet voisivat reagoida, minkä seurauksena lähtöaineet diffuntuvat kuvan 21 mukaisesti polymerin pinnan alle. Tämä aiheuttaa pinnansisäisiä

reaktioita kasvuprosessin aikana, mikä saa aikaan polymeerin turpoamista ja pinnanalaisten partikkelien kasvua, johtaen useimmiten karheaan rajapinta-tekstuuriin. Polypropeenin ja alumiinioksidin rajapinnan epäyhdenmukaisuus ja karheus nähdään hyvin myös oikeanpuoleisessa TEM-kuvassa. Kuten edellä todettiin, lähtöaineiden diffuusiota voidaan rajoittaa pulssipituuksien avulla. Myös reaktiolämpötila vaikuttaa diffuusioon. Mitä alhaisemmassa lämpötilassa reaktio tapahtuu, sitä vähemmän tekstiili lämpölaajenee, mikä vähentää lähtöaineiden diffuusiota, koska tekstiilissä ei ole niin paljon vapaata tilaa. [65, 67]

Alumiinioksidin lisäksi tekstiileille on kasvatettu ALD:llä myös joitakin muita materiaaleja eri tarkoituksia varten. Esimerkiksi nanomittakaavan johtavia ja puolijohtavia pinnoitteita on kasvatettu eri polymeerityypeistä koostuville tekstiileille, joilla on ollut myös vaihtelevia kuitupaksuuksia. Sinkki- ja titaanioksidin on todettu käyttäytyvän tekstiilin pinnalla lähes samoin kuin tasaisella substraatilla. Toki tämä riippuu paljon käytetystä substraatista. Sinkkioksidin kasvatuksessa on myös useissa tutkimuksissa kasvatettu polymeerin pinnalle ensin ohut alumiinioksidikalvo sen reaktiivisuuden takia, jotta saadaan aikaiseksi konformaalinen kalvo, jolla on tasainen pinta. Vaikka ohutkalvoja onkin onnistuttu kasvattamaan tekstiileille ALD:llä, tutkimus on vielä alussa ja prosessiparametrit vaativat optimointia. [67]

5.3 Muut haasteet

Lähtöaineiden sisäisen diffuusion lisäksi suurimpia haasteita tekstiilien keraamisessa päällystämässä on päällysteen joustavuuden ja kestävyys saavuttaminen. Näiden ominaisuuksien säilyttämiseen ALD on kuitenkin erinomainen menetelmä, koska se perustuu kovalenttisiin vahvoihin vuorovaikutuksiin eli adheesio pinnoitteen ja polymeerikuitujen välillä on suuri. Adheesio absoluuttista määrää ei ole vielä määritetty. Eniten pinnoitteen kestävyys tutkimisessa on käytetty yksinkertaisesti materiaalin pesua. Päällysteen funktionaalisuus pystytään tutkimaan ennen pesua ja sen jälkeen, mutta nanoluokan päällysteen kulumista on kuitenkin erittäin vaikea havaita. Nanoluokan pinnoitteet, jotka on kasvatettu ALD:llä, ovat kuitenkin melko

joustavia, koska ne ovat niin ohuita. Tosin tutkimusten perusteella jo 600 syklin paksuisissa ohutkalvoissa voidaan havaita fysikaalisen jäykkyyden kasvua ja jopa ohutkalvon murtumista, joka heikentää sähköjohtokykyä. Joustavuutta ja kestävyyttä voidaan parantaa kasvattamalla hybridipinnoitteita, joissa yhdistyvät epäorgaaniset ja orgaaniset materiaalit. Orgaaniset kerrokset parantavat pinnoitteen mekaanisia ominaisuuksia, mutta haasteena on kuitenkin näiden hybridimateriaalien kehittäminen monitoiminnallisiksi. [66]

Oman haasteensa ALD:n soveltamisessa tekstiileille tuovat karakterisointimenetelmät, koska tekstiilien funktionalisuuksien ja ominaisuuksien määrittäminen ei ole helppoa. Tähän mennessä on käytetty paljon mikroskooppisia menetelmiä, kuten pyyhkäisyelektronimikroskopiaa (*Scanning electron microscope*, SEM) ja TEM:iä. Tekstiileistä on myös mitattu esimerkiksi röntgendiffraktio- (*X-ray diffraction*, XRD), infrapunaspektroskopia- (*Infrared spectroscopy*, IR) ja fotoelektronispektroskopia-datoja (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS). Verrattavia ominaisuuksia ovat olleet esimerkiksi fotoluminesenssi ja valosähköisen ilmiön voimakkuus. Erityisesti sähköisten ominaisuuksien mittaamiseen tarvitaan kuitenkin uusia menetelmiä, sillä esimerkiksi standardi nelipistemenetelmä ei ole täysin yhteensopiva huokoisten kuitusubstraattien kanssa. Tähän mennessä on kehitetty suurempia koettimia, jotta kuitu-elektrodi -kontakti paranisi. [66] Lisäksi ongelmia sähköisten ominaisuuksien mittauksessa aiheuttaa esimerkiksi kuitujen välisestä kontaktista johtuva resistanssi ja liitosalueiden epäyhdenmukaisuus [67].

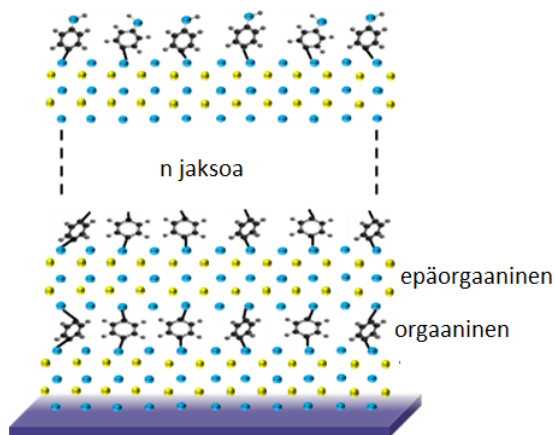
KOKEELLINEN OSA

6 Kokeellisen tutkimuksen tavoitteet

Puettava elektronikka on yksi mielenkiintoinen sovelluskohde termosähköisille ohutkalvomuoduuleille. Se vaatii termosähköisten materiaalien ja tekstiilien yhteensovittamisen. Termosähköisten ohutkalvojen kasvattaminen suoraan tekstiileille on vielä erittäin vähän tutkittu aihe ja sisältää tämän vuoksi paljon tuntemattomia ilmiöitä. Kuten kirjallisuusosan viimeisessä luvussa todettiin polymeereistä koostuvat tekstiilit eroavat melko paljon perinteisesti käytetyistä kiinteistä substraateista. Termosähkön perustuvan puettavan elektronikan hyödyntämiseen käytännössä on siis vielä matkaa. Ensin täytyy lisäksi kehittää toimiva kasvatusprosessi myös p-tyyppin termosähköiselle oksidimateriaalille, jotta termosähköisen oksidimoduulin rakentaminen olisi mahdollista. Tässä työssä tarkoituksena oli nimenomaan termosähköisten oksidimateriaalien ja tekstiilien välisen vuorovaikutuksen tutkiminen. Tavoitteena oli kasvattaa kiteistä sinkkioksidia sekä tekstiilille että langalle ja tutkia ohutkalvojen rakenteellisia ja termosähköisiä ominaisuuksia.

Kokeellisen tutkimuksen lähtökohtana oli ALD-tekniikka, jonka periaate on kuvattu kirjallisuusosan luvussa 3.3. Sen avulla saadaan kasvatettua konformaalisia ohutkalvoja, joilla on haluttu paksuus yhden atomi- tai molekyylikerroksen tarkkuudella. Tässä työssä ALD:llä kasvatettiin sinkkioksidia, joka on n-tyyppin termosähköinen materiaali. Tavoitteena oli muokata sinkkioksidin rakennetta myös hybridisuperhilaksi, lisäämällä siihen säännöllisesti ohuita orgaanisia kerroksia. Hybridisuperhilojen tarkoituksena oli alentaa materiaalin lämmönjohtavuutta lisäämällä rajapinnoista aiheutuvaa sirontaa ja näin parantaa materiaalin termosähköisiä ominaisuuksia. Hybridisuperhiloja voidaan valmistaa yhdistämällä ALD- ja molekyylikerroskasvatustekniikka (*Molecular layer deposition*, MLD), joka on ALD:tä vastaava menetelmä orgaanisten molekyylikerrosten kasvattamiseen. Hybridisuperhilan perusrakenne, joka muodostuu vuorottelevista epäorgaanisista ja orgaanisista

kerroksista, on havainnollistettu kuvassa 22. Tyypillisesti orgaaniset kerrokset ovat huomattavasti ohuempia kuin epäorgaaniset kerrokset.



Kuva 22. Hahmotelma hybridisuperhilarakenteesta, jossa vuorottelevat epäorgaaniset ja orgaaniset kerrokset muodostavat kerroksellisen rakenteen. Muokattu lähteestä [68].

Sinkkioksidin kasvattaminen ALD:llä kiinteille substraateille on hyvin tunnettu prosessi, mutta tekstiileille kasvatettaessa kaikki prosessiparametrit aina kasvatuslämpötiloista pulssi- ja huuhteluaikoihin vaativat vielä tutkimista. Tämän työn yhtenä tärkeänä tavoitteena oli sopivien kasvatusparametrien löytäminen. Sinkkioksidiakin on kuitenkin jo kasvatettu muutamille erilaisille tekstiilisubstraateille onnistuneesti [67, 69, 70]. Myös hybridiohukalvojen termosähköisiä ominaisuuksia ylipäänsä on tähän mennessä tutkittu suhteellisen vähän, mutta joitakin lupaavia tuloksia on saatu [71]. Valmistetuissa hybridisuperhiloissa on käytetty paljon orgaanisena materiaalina hydrokinonia (HQ) ja epäorgaanisena materiaalina sinkki (ZnO)- tai titaanioksidia (TiO_2). Myös tässä työssä valmistettiin hybridisuperhiloja, joissa epäorgaanisena materiaalina oli sinkkioksidi ja orgaanisena materiaalina hydrokinoni. Epäorgaanisia kerroksia on myös mahdollista seostaa esimerkiksi sinkkioksidin tapauksessa alumiinilla, minkä on todettu lisäävän lämmönjohtavuutta alentavaa sirontaa entisestään. Ennen kaikkea alumiinilla seostaminen kuitenkin lisää sähköjohtavuutta varauksenkuljettajien konsentraation lisääntyessä. Myös sinkkioksidin seostamisen vaikutusta ohutkalvon ominaisuuksiin tutkittiin tässä työssä.

7 Näytteiden valmistus ja karakterisointi

Näytteet valmistettiin ALD- ja MLD-tekniikoiden avulla. Näitä tekniikoita yhdistämällä pystyttiin kasvattamaan hybridikalvoja. Kasvatetuista ohutkalvoista tutkittiin niiden rakennetta, mitattiin termosähköisiä ominaisuuksia ja testattiin tekstiilien käytön kannalta olennaisia ominaisuuksia. Rakenteen tutkimiseen käytettiin röntgen-diffraktiota (*X-ray diffraction*, XRD), röntgenfluoresenssia (*X-ray fluorescence*, XRF) ja pyyhkäisyelektronimikroskooppia (*Scanning electron microscope*, SEM). Termosähköisistä ominaisuuksista puolestaan selvitettiin resistiivisyys ja Seebeck-vakio. Lisäksi testattiin pinnoitteiden kosteuden ja mekaanisen rasituksen kestävyyttä. Tekstiileille ja langalle kasvattamista tutkittiin myös tekemällä luminesoivia kasvatuksia. Tässä luvussa käsitellään näytteiden valmistus sekä esitellään lyhyesti käytetyt tutkimusmenetelmät ja niiden toimintaperiaatteet.

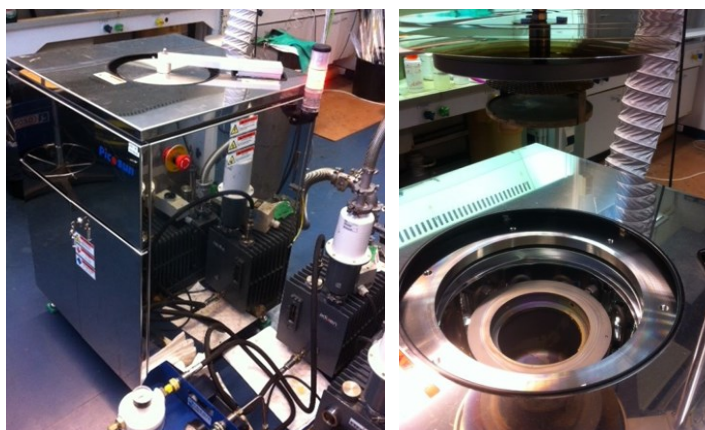
7.1 Näytteiden valmistus

Tekstiilisubstraattina työssä käytettiin 100 % puuvillaa (MATIAS, huonekalukangas). Kyseinen tekstiilisubstraatti valittiin, koska puuvilla on erittäin monikäyttöinen tekstiili, joka kestää reilun 200 °C:n lämpötiloja. Lisäksi puuvillan pinnalla pitäisi olla aktiivisia hydroksyyliyhmiä, minkä pitäisi ainakin teoriassa mahdollistaa tasaisen ohutkalvon kasvattaminen ilman merkittävää lähtöaineiden diffuusiota tekstiilin sisään. Muutamista eri puuvillatekstiilivaihtoehdoista MATIAS huonekalukangas tuntui parhaimmalta vaihtoehdolta, koska sillä oli melko tasaiselta ja tiiviiltä näyttävä pintarakenne. Se oli myös paksumpi ja jäməkampi kuin muut tekstiilivaihtoehdot, mikä tarjoaa kasvatettaville ohutkalvoille mekaanista tukea. Kuvassa 23 näkyy eri tekstiilisubstraattivaihtoehdot, joita harkittiin työhön. Vasemmalla on valittu tekstiili.



Kuva 23. Tekstiilisubstraattivaihtoehdot. Oikean puoleinen on pellavaa, muut puuvillaa.

Näytteet kasvatettiin Picosun R-100 ALD-reaktorilla, joka on esitetty kuvassa 24. Kaikki näytteet kasvatettiin 11 hPa paineessa ja 150 °C:ssa. Tässä lämpötilassa tekstiili värjäytyi huomattavasti vähemmän kuin 220 °C:ssa. Alle 150 °C:n alle ei voitu mennä, koska muuten hybridisuperhilojen kasvattaminen ei olisi onnistunut. Kasvatuksissa käytettiin lähtöaineina dietyylisinkkiä (DEZ) ($\text{Zn} \geq 52,0 \text{ m-\%}$, Aldrich), vettä ja orgaanista hydrokinonia (HQ) (99,5 %, Merck). Epäorgaaninen sinkkioksidi muodostui DEZ:n ja veden reagoidessa keskenään. Alumiinioksidin lähtöaineina olivat trimetyyli-alumiini (TMA) (97 %, Aldrich) ja vesi. Seostettaessa sinkkioksidia alumiinilla käytettiin lähtöaineena alumiinikloridia (AlCl_3) (99,9 %, Aldrich) TMA:n sijaan, reaktorista johtuvista syistä. Hybridisuperhiloissa epäorgaanisten kerrosten väliin kasvatettiin niin sanottu hybridiosa, joka muodostui vuorottelevista HQ- ja DEZ-pulsseista. Rakenteessa yhden epäorgaanisen kerroksen ja yhden hybridikerroksen muodostama kokonaisuus vastaa yhtä superhilajaksoa, joka koostuu tietyistä määrästä syklejä. Yksi sykli sisältää yhden uuden yksittäisen atomi- tai molekyylikerroksen kasvatuksen, esimerkiksi yksi sinkkioksidikerros kasvaa yhden syklin aikana.



Kuva 24. Picosun R-100 ALD-reaktori.

Taulukkoon 2 on koottu kasvatuksissa käytetyt lähtöaineet ja niiden virtausnopeudet, lämpötilat sekä pulssi- ja huuhteluajat. Kasvatuksien keston minimoimiseksi pulssi- ja huuhteluajat pyrittiin optimoimaan mahdollisimman alhaisiksi. Vertailun vuoksi myös varsinaisissa kasvatuksissa käytettiin muutamien näytteiden kohdalla hieman eripituisia pulssi- ja huuhteluajoja (esitetty taulukossa sulkeissa). Kasvatuksissa käytetyt pulssi- ja huuhteluajat valittiin testikasvatusten avulla, mutta niitä on kuitenkin

luultavasti mahdollista optimoida edelleen. Aikaisemmissa tutkimuksissa oli käytetty erittäin pitkiä huuhteluaikoja (40 – 50 s) [67, 70], mutta tuloksien perusteella myös huomattavasti lyhemmät huuhteluajat näyttäisivät toimivan. Erityisesti MLD:ssä on vaikea sanoa millaisilla pulssi- ja huuhteluajoilla orgaaninen kerros muodostuu tasaisesti, koska sen esiintymistä tekstiilisubstraateille kasvatetuissa ohutkalvoissa ei vielä tämän työn puitteissa onnistuttu todistamaan. Hybridirakenteen oletettiin muodostuvan kasvatuksissa aiemmin piisubstraateille tehtyjen kasvatusten perusteella.

Taulukko 2. Lähtöaineiden pulssi- ja huuhteluajat, virtausnopeudet ja lämpötilat.

	ZnO		Hybridi		Al ₂ O ₃		AlCl ₃
	DEZ	H ₂ O	DEZ	HQ	TMA	H ₂ O	
Pulssipituus (s)	2 (1,5)	2 (1,5)	2 (1,5)	15	2	2	2
Huuhteluaika (s)	10 (20)	10 (20)	10	15	20,0	20	10
Virtausnopeus (sccm)	150	200	150	250	150	200	200
Lämpötila (°C)	Huoneenlämpötila (RT)		RT	160	RT	RT	100

Työssä valmistetut tekstiilisubstraateille kasvatetut näytteet koostuivat kolmesta näytesarjasta ja kahdesta piille (P100) kasvatetusta vertailunäytteestä. Piille kasvatettiin 600 syklin paksuinen sinkkioksidikalvo ja saman paksuinen 49:1 hybridisuperhila. Ensimmäisessä näytesarjassa sinkkioksidia kasvatettiin suoraan 100 % puuvillalle. Testikasvatusten perusteella sopivaksi syklien lukumääräksi havaittiin 1000, koska se oli pienin syklimäärä, jolla näyte oli johtava. Näytesarja 1 koostui viidestä näytteestä, joista kaksi ensimmäistä olivat puhtaita sinkkioksideja eri huuhteluajoilla kasvatettuina. Loput kolme näytettä olivat hybridisuperhiloja, joissa hybridikerrosten lukumäärä kasvoi säännöllisesti. Hybridisuperhiloissa sinkkioksidikerroksen paksuus pidettiin vakiona ja hybridikerroksen paksuutta vaihdettiin yhdestä kolmeen ja viiteen hybridisykliin. Hybridikerroksen paksuuden kasvattaminen valittiin aikaisempiin tuloksiin perustuen, joiden mukaan se on sähkönjohtavuuden kannalta parempi vaihtoehto kuin sinkkioksidikerroksen paksuuden ohentaminen. Tämä johtuu luultavasti siitä, että orgaanisten kerrosten esiintyessä liian tiheästi materiaali menettää kiteisyytensä ja näin myös sähkönjohtavuutensa. Siten on kannattavaa pitää hybridikerrosten välinen sinkkioksidin määrä riittävän suurena.

Näytesarjassa 2 ennen sinkkioksidin kasvattamista tekstiilille kasvatettiin 50 sykliä alumiinioksidia, joka tunnetusti kasvaa hyvin eri substraateille erittäin reaktiivisen TMA-vesi –prosessin ansiosta. Alumiinioksidikerroksen tarkoituksena oli mahdollistaa ohuempien tai ainakin vähemmän syklejä sisältävien johtavien ohutkalvojen kasvattaminen, missä myös onnistuttuun, sillä alumiinioksidin avulla jo 600 syklin paksuiset ohutkalvot olivat johtavia. Ohuemmat ohutkalvot ovat tarpeellisia, koska ne vievät valmiissa termosähköisessä moduulissa vähemmän tilaa ja lisäksi niiden mekaanisen kestävyys voisi olettaa olevan parempi. Tässäkin näytesarjassa ensimmäisissä näytteissä kasvatettiin alumiinioksidin päälle pelkkää sinkkioksidia ja loppuissa näytteissä hybridisuperhiloja. Ohuempien ohutkalvojen mahdollistamiseksi työssä kokeiltiin myös esikäsitellä tekstiilsubstraatti otsonilla alumiinioksidin sijaan. Tekstiiliä huuhdeltiin otsonilla reaktorissa huoneenlämpötilassa noin puolen tunnin ajan, jonka jälkeen sen päälle kasvatettiin 600 sykliä sinkkioksidia. Tuloksena ei kuitenkaan saatu johtavaa ohutkalvoa, joten ainakaan näin toteutettuna esikäsitellyt otsonille ei paranna sinkkioksidin kasvuprosessia tekstiilsubstraatilla.

Kolmas näytesarja koostui kahdesta alumiinilla seostetusta sinkkioksidinäytteestä. Toinen seostetuista näytteistä oli 1000 syklin paksuinen ja toinen alumiinioksidin päälle kasvatettu 600 syklin paksuinen ohutkalvo. Molemmissa näytteissä alumiinioksidin seostuspitoisuus oli 1 %, joka valittiin aikaisemmin tehtyyn tutkimukseen perustuen [72]. Tässä työssä seostettiin vain puhdasta sinkkioksidia, vaikka voi olla, että seostamalla hybridisuperhilaa saadaan aikaiseksi kaikista parhaimmat termosähköiset ominaisuudet. Alumiinilla seostaminen suoritettiin kasvattamalla yksittäisiä alumiinioksidikerroksia sinkkioksidin sekaan, mutta alumiinin oletetaan kuitenkin jakautuvan tasaisesti koko rakenteeseen. Kaikki työssä kasvatetut varsinaiset näytteet on koottu taulukkoon 3. Jos näytteen kohdalla ei ole sulkeissa merkitty muuta tietoa, käytettiin sen kasvattamiseen taulukon 2 mukaisia pulssi- ja huuhtelu-aikoja eli käytännössä 2 s pulssiaikaa ja 10 s huuhteluaikaa. Tekstiileille kasvatettujen näytteiden lisäksi työssä kasvatettiin sinkkioksidia myös 100 % puuvillalangalle. Langalle kasvatettiin pelkkää sinkkioksidia 1000 sykliä käyttäen samoja kasvatus-

parametrejä kuin tekstiileille kasvatetuilla näytteillä. Langalle tehtyt kasvatukset on käsitelty erillään muista näytteistä.

Taulukko 3. Varsinaiset piille ja tekstiilille kasvatetut näytteet.

	Näyte	Al-O	Syklienkkm		Superhila- jaksojen lukumäärä	Rakenne
			ZnO	Hybridi		
Piille	1	-	600	-	-	$(\text{ZnO})_{600}$
	2	-	49	1	12	$[(\text{ZnO})_{49}(\text{ZnO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_1]_{12}$
Näytesarja 1	3	-	1000	-	-	$(\text{ZnO})_{1000}$
	4	-	1000 (20 s huuhtelut)			$(\text{ZnO})_{1000}$
	5	-	49	1	20	$[(\text{ZnO})_{49}(\text{ZnO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_1]_{20}$
	6	-	49	3	19	$[(\text{ZnO})_{49}(\text{ZnO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_3]_{19}$
	7	-	49	5	19	$[(\text{ZnO})_{49}(\text{ZnO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_5]_{19}$
Näytesarja 2	8	50	1000	-	-	$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{50}(\text{ZnO})_{1000}$
	9	50	600	-	-	$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{50}(\text{ZnO})_{600}$
	10	50	600 (1,5 s pulssit)			$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{50}(\text{ZnO})_{600}$
	11	20	600 (1,5 s pulssit)			$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{20}(\text{ZnO})_{600}$
	12	50	49	1	12	$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{50}[(\text{ZnO})_{49}(\text{ZnO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_1]_{12}$
	13	50	49	3	12	$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{50}[(\text{ZnO})_{49}(\text{ZnO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_3]_{12}$
	14	50	49	3	12	$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{50}[(\text{ZnO})_{49}(\text{ZnO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_3]_{12}$
	15	50	49	5	11	$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{50}[(\text{ZnO})_{49}(\text{ZnO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_5]_{11}$
	16	50	49	5	11	$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{50}[(\text{ZnO})_{49}(\text{ZnO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_5]_{11}$
Näytesarja 3	17	-	1000 (1,5 s), Al-seostettu (1 %)			$[(\text{ZnO})_{99}(\text{Al}_2\text{O}_3)_1]_{10}$
	18	50	600 (1,5 s), Al seostettu (1 %)			$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{50}[(\text{ZnO})_{99}(\text{Al}_2\text{O}_3)_1]_6$

7.2 Röntgendiffraktio

Röntgendiffraktio on menetelmä, joka perustuu röntgensäteiden diffraktioon kiteisen materiaalin kidetasoista Braggin lain mukaisesti. Braggin laki on muotoa $n\lambda = 2d\sin\theta$, missä λ on tulevan säteilyn aallonpituus, d on kidetasojen välinen etäisyys näytteessä ja θ on säteen tulo- ja lähtökulma. Käytetyn säteilyn aallonpituuden tulee olla samaa suuruusluokkaa kiteisen materiaalin kidetasojen välisen etäisyyden kanssa. Tämän seurauksena havaitaan diffraktio, kun kidetasoista heijastuneiden säteiden kulkemien matkojen erotus vastaa säteilyn aallonpituuden monikertaa. Kun monokromaattisen säteilyn aallonpituus ja säteilyn tulo- ja lähtökulma tunnetaan, saadaan Braggin lain perusteella laskettua diffraktion aiheuttaneiden kidetasojen välinen etäisyys. Röntgendiffraktiota käytetään yleisesti materiaalien tunnistamiseen, niiden rakenteen tutkimiseen ja kiteisyyden varmistamiseen.

Tässä työssä röntgendiffraktiota käytettiin sinkkioksidin kiteisyyden varmistamiseen ja sen muutoksien havaitsemiseen muokattaessa sinkkioksidin rakennetta hybridisuperhilaksi. Piille kasvatetut näytteet mitattiin PANalytical X'Pert PRO ohutkalvoröntgendiffraktometrillä (*Grazing incidence x-ray diffraction*, GIXRD) ja tekstiilinäytteet PANalytical X'Pert PRO MPD α -1 pulveridiffraktometrillä. Mittauksissa käytetty mittausohjelma oli *X'Pert Data Collector* ja diffraktogrammien katalogiohjelmina toimivat *X'Pert Data Viewer* ja *X'Pert HighScore plus*. Ohutkalvoröntgendiffraktometrillä näytteet mitattiin 2θ -kulmavälillä $2 - 60^\circ$ käyttäen 20 mm maskia. Tekstiilinäytteet mitattiin puolestaan 2θ -kulmavälillä $0 - 120^\circ$ käyttäen taustana pii-kiekkoa, koska siitä ei aiheudu ylimääräisiä heijastuksia. XRD-mittaus tehtiin pulveridiffraktometrillä myös sinkkioksidilla päällystetystä langasta neulotulle tilkulle samoilla mittausparametreilla kuin tekstiilinäytteillekin.

7.3 Röntgenfluoresenssi

Röntgenfluoresenssispektrometria perustuu karakterististen sekundääristen röntgensäteiden emissioon materiaalista, kun sitä pommitetaan korkeaenergisellä röntgensäteilyllä. Röntgensäteily ohjataan näytteen pintaan, jossa se absorboituu

aiheuttaen elektronien liikehdintää, minkä seurauksena näyte emittoi sille tyypillistä fluoresenssisäteilyä. Mittaukset perustuvat Braggin lakiin, jonka kaavalla ratkaistaan tuntematon aallonpituus näytteen tunnistamiseksi. Menetelmää käytetään erityisesti alkuaineanalyysien tekemiseen näytteistä. Alkuaineiden tunnistaminen on mahdollista, koska jokaisen alkuaineen elektroniorbitaaleilla on niille ominainen energia. Tässä työssä XRF:ää käytettiin todistamaan, että tekstiileille kasvatetuissa näytteissä esiintyy näytteestä riippuen sinkki- ja alumiinioksidia. Lisäksi ajatuksena oli käyttää saatua dataa ohutkalvojen paksuuden arviointiin tekstiileillä vertaamalla näytteiden intensiteettejä piille kasvatettuun näytteeseen. Mittaukset suoritettiin PANalytical Axios Max röntgenfluoresenssispektrometrillä käyttäen *Super Q Manager* mittaus- ja tiedonkäsittelyohjelmaa. Tekstiilinäytteet mitattiin muovikalvojen välissä typpi-ilmakehässä, kun piille kasvatettu näyte mitattiin puolestaan vakuuissa. Mitattavat näytepalat olivat kaikki erikokoisia, joten tulosten vertailu tapahtui jakamalla mitatut intensiteetit näytepalojen pinta-aloilla.

7.4 Pyyhkäisyelektronimikroskooppi

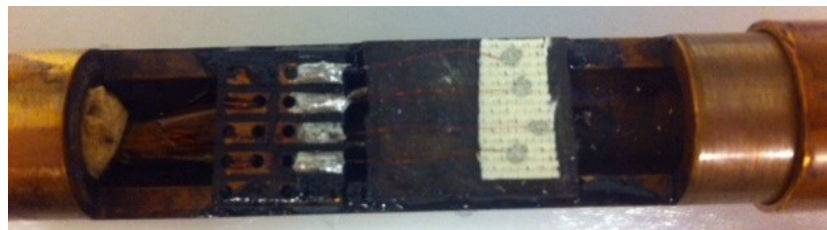
Pyyhkäisyelektronimikroskoopin toiminta perustuu elektronisuihkuun, joka kohdistetaan näytteeseen. Elektronit vuorovaikuttavat näytteen atomien kanssa ja tuottavat tämän tuloksena lukuisia erilaisia signaaleja, joiden avulla saadaan tietoa näytteen pinnan topografiasta ja koostumuksesta. Tyypillisesti SEM:iä käytetään atomien emittoimien sekundääristen elektronien havaitsemiseen ja tulkitsemiseen, mikä kertoo nimenomaan näytteen pinnanmuodoista tuottamalla 3D-tyyppisiä kuvia. SEM:iä käytetään tyypillisesti pinnoitustarkastuksiin, murtumien syiden selvitykseen ja erilaisten pintavaurioiden tutkimiseen.

Tässä työssä SEM:llä oli tavoitteena saada todisteita ohutkalvon kasvusta tekstiilisubstraatille ja tutkia miltä päällystetty tekstiili näyttää. Lisäksi SEM:in avulla pyrittiin saamaan tietoa päällysteen kestävydestä ja paksuudesta. Yhteensä SEM:llä kuvattiin neljä näytettä, joihin kuuluivat käsittelemätön tekstiili, kaksi 1000 syklillä sinkkioksidia päällystettyä tekstiiliä ja alumiinioksidilla ja 600 syklillä sinkkioksidia

päällystetty tekstiili. Kaikki muut näytteet paitsi toinen 1000 syklin näytteistä sputteroititiin palladium-kulta -seoksella riittävän johtavuuden varmistamiseksi. Sputteroimattomastakin näytteestä onnistuttiin tosin saamaan kuvia eli johtavuus näytteissä oli itsessäänkin riittävä.

7.5 Resistiivisyys

Termosähköisten materiaalien resistiivisyys (ρ) on merkittävä ominaisuus termosähköisten ominaisuuksien kannalta. Resistiivisyys on sähkönjohtavuuden käänteisluku, joten sen tulisi olla mahdollisimman alhainen, jotta materiaalin sähkönjohtavuus olisi korkea. Toisaalta alhainen resistiivisyys johtaa usein myös alhaiseen Seebeck-vakioon. Tässä työssä näytteiden resistiivisyys saatiin selville mittaamalla ensin resistanssi itsevalmistetulla mittausrakenteella huoneenlämpötilassa käyttäen nelipistemenetelmää. Siinä kuparilangat kiinnitettiin tekstiilille kasvatettuun näytteeseen butyyliasetaatilla ohennetulla hopeatahnalla (DuPont) ja jännite mitattiin eri pisteiden välillä käyttäen 1 mA virtaa. Mittauksissa käytetty mitta-anturi on esitetty kuvassa 25. Kuvassa sisemmät langat ovat jännitejohtimia ja uloimmat virtajohtimia. Kaikille näytteille mitattiin samasta kohdasta 10 resistanssiarvoa käyttäen automaattista määrittystä *LabView*-ohjelman avulla. Saaduista resistanssiarvoista laskettiin keskiarvo, jota käyttäen laskettiin näytteen resistiivisyys. Myös langalle kasvatetulle näytteelle ja siitä kudotulle tilkulle mitattiin resistanssit samalla tavalla, mutta resistiivisyyksiä ei edes yritetty laskea langan rakenteen takia.



Kuva 25. Resistanssien mittauksessa käytetty mitta-anturi.

7.6 Seebeck-vakio

Materiaalien Seebeck-vakio (S) kuvaa materiaalissa esiintyvän lämpötilaeron aikaansaamaa termosähköisen jännitteen suuruutta, joka syntyy varauksenkuljettajien kulkiessa kuumasta päästä kohti kylmää päätä muodostaen sähkökentän. Jännitteen syntyminen vaatii siis sähkönjohtavan materiaalin. Termosähköisten ominaisuuksien kannalta Seebeck-vakion tulisi olla itseisarvoltaan mahdollisimman suuri. Seebeck-vakiot näytteille mitattiin itsevalmistetulla mittauslaitteistolla huoneenlämpötilassa. Kuvassa 26 on esitetty mittauksissa käytetty mitta-anturi. Seebeck-vakioiden automaattisessa määrittämisessä käytettiin *LabView*-ohjelmaa jännitemittarien (Agilent 34401A, Agilent 34420A) ja tasavirtalähteen (Advantest R6142) ohjaamiseen. Kullekin tekstiilille kasvatetulle näytteelle mitattiin kuusi Seebeck-arvoa ja niistä laskettiin keskiarvo. Mitatut arvot olivat systemaattisesti erittäin korkeita, joten niitä korjattiin korjauskertoimella, joka saatiin mittaamalla platinalangan Seebeck-arvo ja vertaamalla sitä vastaavaan kirjallisuusarvoon. Korjauskertoimeksi saatiin tämän perusteella 1,99.



Kuva 26. Seebeck-vakioiden mittauksessa käytetty mitta-anturi.

7.7 Käytännön ominaisuudet

Rakenteen ja termosähköisten ominaisuuksien lisäksi tutkittiin tekstiilien varsinaisen käytön kannalta olennaisia ominaisuuksia yksinkertaisin menetelmin. Tutkittuja ominaisuuksia olivat tekstiilin ulkonäkö sekä kosteuden ja mekaanisen rasituksen kestäminen. Koska kasvatettujen näytteiden koot olivat erittäin pieniä, tehtiin kosteuden ja mekaanisen rasituksen sietokykytestit vain muutamalle näytteelle, jotka olivat tekstiilille suoraan kasvatetut 1000 sykliä sinkkioksidia ja alumiinioksidin päälle kasvatettu 600 sykliä sinkkioksidia. Mekaanisen rasituksen sietokykytesti

tehtiin lisäksi vielä 49:1 hybridisuperhila-näytteelle, jotta voitiin tarkastella parantavatko orgaaniset kerrokset näytteen mekaanisia ominaisuuksia. Tekstiilin värjäytymistä seurattiin silmämääräisesti ennen kasvatuksia ja niiden jälkeen.

Kosteuden sietokyvyn selvittämiseksi näytteitä liuotettiin kädenlämpöisessä vedessä kahden minuutin ajan, jonka jälkeen niiden annettiin kuivua. Tämän jälkeen kokeiltiin yleismittarilla johtaako näyte edelleen. Mekaanisen rasituksen sietokyvyn testaaminen puolestaan koostui kolmesta vaiheesta. Ensin tekstiilinpala taitettiin puoliksi, tämän jälkeen vielä uudestaan puoliksi ja kolmannessa vaiheessa tekstiili rullattiin mahdollisimman tiiviiksi rullaksi. Sähkönjohtavuutta eri vaiheissa seurattiin yleismittarin avulla ja lopuksi mitattiin vielä näytteiden resistiivisyydet, jotta niiden muutosta voitiin verrata alkuperäisiin tuloksiin.

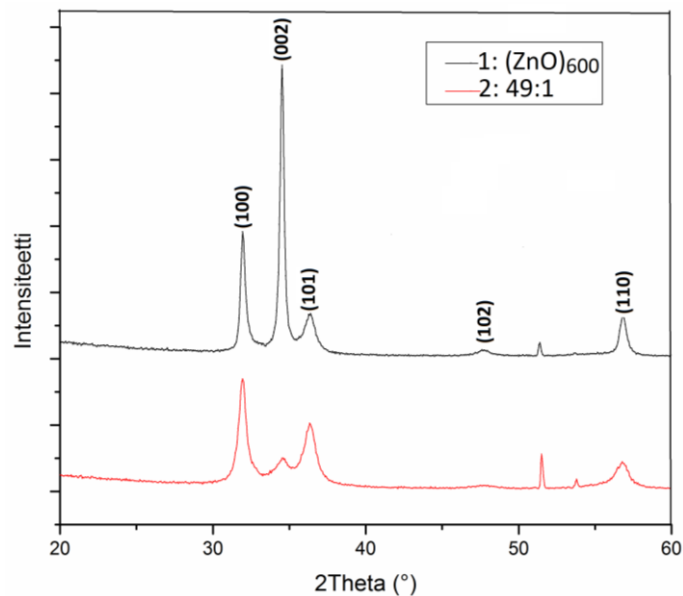
7.8 Luminesenssi

Luminesenssi on ilmiö, jossa atomin tai molekyylin viritystilan purkautuessa vapautuu ylimääräistä energiaa valona. Tyypillisesti atomin tai molekyylin viritystilan aikaansaa valo. Tässä työssä luminesenssin avulla tutkittiin ALD- tekniikan soveltamista langalle kasvattamiseen. Tavoitteena oli selvittää, miten langan tulisi olla aseteltuna reaktoriin, jotta ohutkalvo kasvaisi kaikkialle sen pinnalle mahdollisimman tasaisesti. Päälystettävän langan määrä haluttiin maksimoida, jotta jatkotutkimusmahdollisuudet olisivat laajat, joten merkittävää oli erityisesti selvittää voiko lanka olla reaktorissa esimerkiksi kaksikerroksisesti tai jopa tiiviinä keränä. Tämä on tietysti merkittävää tietoa myös tulevaisuuden suuren mittakaavan soveltamisen kannalta. Optimaalista langan asettelua tutkittiin tekemällä testikasvatuksia luminesoivalla reagenssilla (europium-pohjainen epäorgaanis-orgaaninen hybridimateriaali), jonka jälkeen UV-valon avulla katsottiin miten ohutkalvo on kasvanut langan pinnalle. Luminesoivat kasvatukset tehtiin yhdessä Aalto-yliopiston Kemian tekniikan korkeakoulun tohtoriopiskelija Zivile Giedraitytin kanssa [73]. Luminesoivat kasvatukset tehtiin suuntaa antavina, koska luminesoivan kasvatuksen täydellinen optimointi langalle olisi ollut jo aivan oma tutkimuskohteensa.

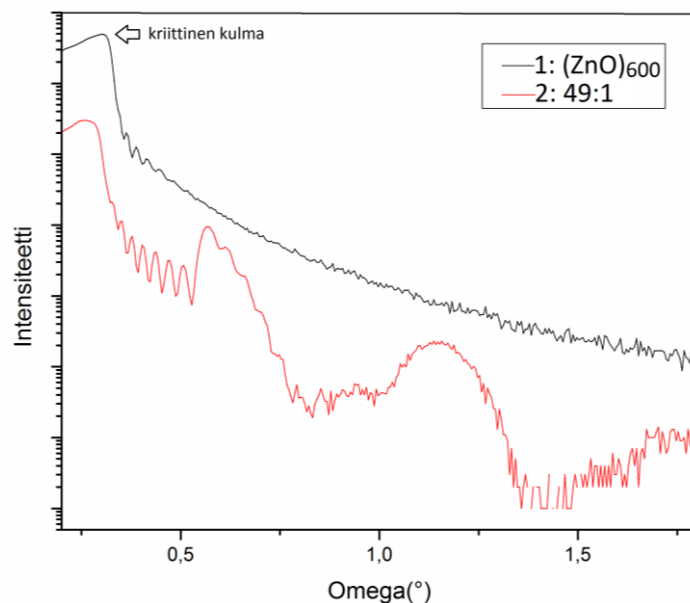
8 Tutkimustulokset ja niiden tarkastelu

8.1 Sinkkioksidin kiteisyys

Piille kasvatettujen näytteiden XRD-kuvaajat on esitetty kuvassa 27. Kuvaajissa on selkeästi havaittavissa sinkkioksidin kiteisyys. Kuvan perusteella on myös nähtävissä odotetusti pieni kiteisyyden aleneminen, kun rakenteeseen lisätään orgaanisia kerroksia hybridisuperhilarakenteen (näyte 2) saavuttamiseksi. Kiteisyyden aleneminen näkyy siinä, että suurin osa hybridisuperhilaran piikeistä on hieman leveämpiä kuin puhtaan sinkkioksidinäytteen (näyte 1) piikit. Piille kasvatetuille näytteille mitattiin myös XRR-datat, jotta ohutkalvojen paksuudet saatiin selville. Näytteiden paksuudet määritettiin kuvassa 28 esitetyistä XRR-kuvaajista suoralla metodilla. Näin saadut paksuudet on esitetty taulukossa 4. Hybridisuperhilaranäytteen XRR-kuvaajasta on lisäksi nähtävissä superhilarakenne, suuret piikit ovat superhilapiikkejä. Kuvassa havaitaan myös hybridisuperhilaran pienempi kriittinen kulma, mikä kertoo tiheyden pienenemisestä orgaanisten kerrosten vaikutuksen seurauksena. Orgaaniset kerrokset pienentävät näytteen tiheyttä, koska orgaaniset molekyylit ovat DEZ- ja vesimolekyylejä selvästi suurempia ja vievät näin enemmän tilaa rakenteessa.



Kuva 27. Piille kasvatettujen näytteiden (1 ja 2) XRD-kuvaajat.

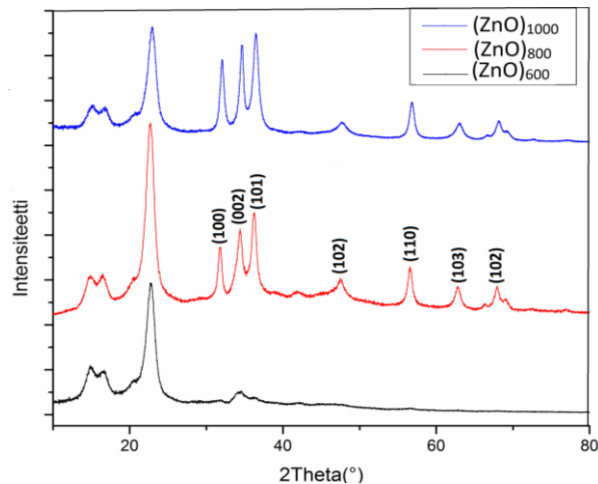


Kuva 28. Piille kasvatettujen näytteiden(1 ja 2) XRR-kuvaajat.

Taulukko 4. Piille kasvatettujen näytteiden (1 ja 2) paksuudet, jotka on määritetty XRR-kuvaajista.

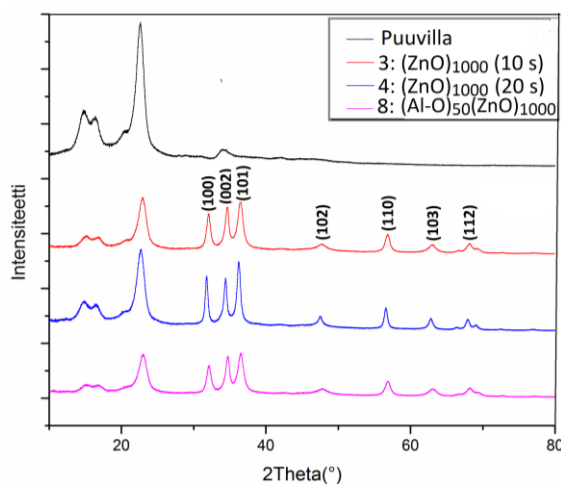
Näyte		Paksuus (nm)
1	(ZnO) ₆₀₀	102
2	49:1	108

Kaikki tekstiilinäytteet mitattiin pulveri XRD:llä. Kuvassa 29 on esitetty 600, 800 ja 1000 syklin paksuisten sinkkioksidinäytteiden XRD-kuvaajat. Näistä vain 1000 syklin paksuinen ohutkalvo kuuluu varsinaisiin näytteisiin, mutta kuvaajan tarkoituksena on osoittaa, miksi suoraan tekstiilille kasvettu sinkkioksidiohutkalvo vaatii 1000 sykliä ollakseen johtava. Kuvaajien perusteella nähdään, että 600 syklin paksuisessa näytteessä ei näy sinkkioksidia laisinkaan kiteisenä. Seuraavassa 800 syklin näytteessä kiteisyys taas on oikeastaan täysin vastaava 1000 syklin näytteen kanssa, mutta se ei kuitenkaan ollut johtava. Tämä kertoo siitä, että sinkkioksidin kiteisyydestä huolimatta tekstiilin päälle ei 800 syklin aikana ehtinyt vielä kasvaa yhtenäistä ohutkalvoa. Tästä johtuen näytteiden paksuuksiksi valittiin siis 1000 sykliä.



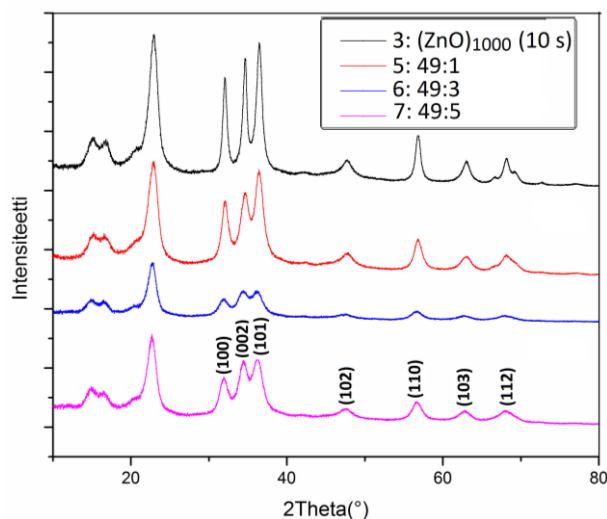
Kuva 29. 800, 600 ja 1000 syklin paksuiset sinkkioksidihutkalvojen XRD-kuvaajat.

Vertaamalla kuvien 30 – 33 XRD-kuvaajien piikkejä piille kasvatettuihin näytteisiin (kuva 27) voidaan todeta, että kaikki varsinaiset näytteet sisältävät kiteistä sinkkioksidia. Lisäksi kaikissa XRD-kuvaajissa on selkeästi erotettavissa substraattina toimineesta puuvillasta aiheutuvat piikit (kolme ensimmäistä piikkiä). Puuvillan ja 1000 syklin paksuisten sinkkioksidinäytteiden (näytteet 3,4 ja 8) XRD-kuvaajat on esitetty kuvassa 30. Näiden näytteiden perusteella todettiin, että 10 s huuhtelu aika on riittävä, koska tällöin kiteisyys on vain hiukan huonompi kuin 20 s huuhteluajalla ja puolittamalla huuhtelu aika lyhenee kasvatuksen kokonaisaika huomattavasti. Lisäksi kuvaajien perusteella voidaan todeta, että esikäsittely alumiinioksidilla ei sinänsä paranna kiteisyyttä, vaan ehkä jopa hieman huonontaa sitä. Tämä saattaa johtua alumiinioksidin amorfisuudesta.



Kuva 30. Puuvillan ja 1000 syklin paksuisten sinkkioksidinäytteiden(3,4 ja 8) XRD-kuvaajat.

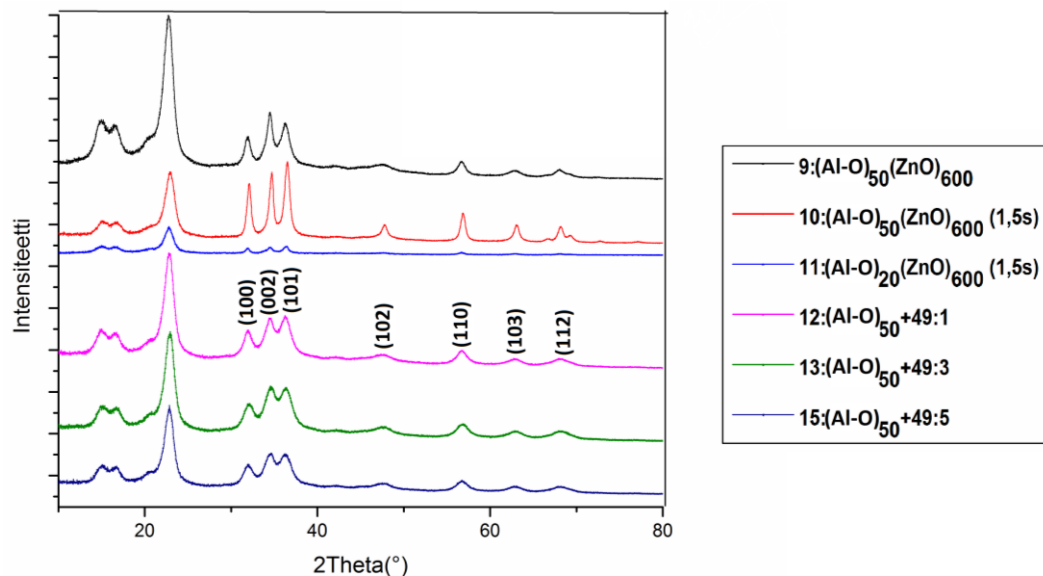
Kuvassa 31 on esitetty XRD-kuvaajat 1000 syklin paksuisille hybridisuperhilaanäytteille (näytteet 5 – 7), joissa hybridikerrosten määrä yhdessä superhilajaksossa vaihteli yhdestä kolmeen ja viiteen kerrokseen. Vertailun vuoksi kuvassa on esitetty lisäksi 1000 syklin paksuinen sinkkioksidinäyte (näyte 3). Kuvasta nähdään odotetusti, että hybridisuperhiloilla on alhaisempi kiteisyys kuin puhtaalla sinkkioksidilla. Puhtaan sinkkioksidin kuvaajan piikit ovat nimittäin selkeämmin erottuneet toisistaan ja hieman kapeampia. Kuvaajien perusteella 49:3 hybridisuperhilalla näyttäisi olevan kaikista alhaisin kiteisyys, mutta tämä saattaa johtua vain monimutkaisesta tekstiilisubstraatista, joka aiheuttaa satunnaisia eroavaisuuksia kasvatuksiin ja mittaustuloksiin. Käytännössä kiteisyyden pitäisi alentua järjestelmällisesti orgaanisten kerrosten suhteellisen osuuden lisääntyessä.



Kuva 31. 1000 syklin paksuisten hybridisuperhilojen (5-7) ja puhtaan sinkkioksidin (3) XRD-kuvaajat.

Toisen näytesarjan tarkoituksena oli kasvattaa ohuempia ohutkalvoja esikäsittelmällä tekstiili alumiinioksidilla. Kuvassa 32 on esitetty näin valmistettujen näytteiden XRD-kuvaajat. Kuten 1000 syklin paksuisten näytteidenkin kohdalla, myös tässä tapauksessa on havaittavissa hybridisuperhilojen (näytteet 12, 13 ja 15) hieman alhaisempi kiteisyys. Kiteisyys näyttäisi alenevan järjestelmällisesti hybridikerrosten suhteellisen osuuden kasvaessa, kuten sen kuuluukin. Kuvassa on kaksi 600 syklin paksuista puhdasta sinkkioksidikasvatusta, joista toisessa käytettiin normaalia 2 s pulssia (näyte 9) ja toisessa se oli 1,5 s (näyte 10). Kuvaajia vertaamalla huomataan

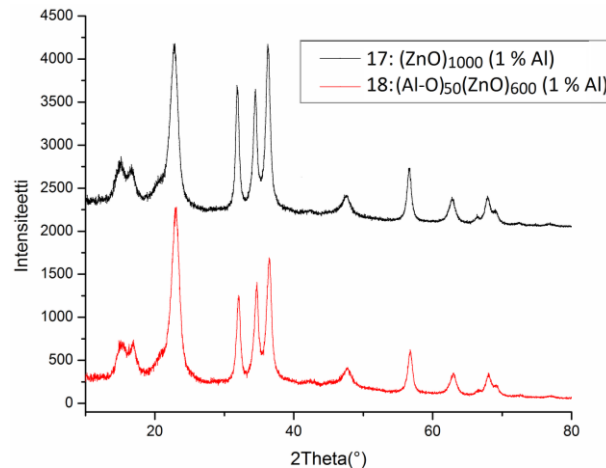
mielenkiintoinen tulos, että 1,5 s pulssiajalla näyttäisi syntyvän jopa kiteisempää sinkkioksidia kuin pidemmällä pulssilla. Tämän perusteella lyhempi pulssipituus näyttäisi olevan parempi vaihtoehto. Näytteen, joka on käsitelty 20 alumiinioksidisyklillä (näyte 11), kuvaaja näyttäisi eroavan kaikkein eniten muista kuvaajista. Siinäkin sinkkioksidi tosin esiintyy kiteisenä, mutta intensiteetit ovat vain erittäin pienet. Näytteiden välisiä intensiteettieroja pitää tulkita varoen, koska niitä voi luultavasti helposti aiheuttaa tekstiilin kolmiulotteinen rakenne. On kuitenkin hyvin mahdollista, että 20 syklin paksuinen esikäsittely ei ole ohutkalvon tavoiteltujen ominaisuuksien kannalta riittävä ja jättää ohutkalvon liian ohueksi.



Kuva 32. Alumiinioksidilla esikäsiteltyjen näytteiden (9-13, 15) XRD-kuvaajat.

Kuvassa 33 on esitetty näytesarjan 3 näytteiden (näytteet 17 ja 18) XRD-kuvaajat, joiden perusteella nähdään sinkkioksidin esiintyvän myös näissä näytteissä hyvin kiteytyneenä yhdisteenä. Alumiinilla seostaminen ei siis vaikuta sinkkioksidin kiteisyyteen. Lisäksi kuvan 33 perusteella on helppo vertailla 1000 syklin paksuisen ja alumiinioksidilla esikäsitellyn 600 syklin paksuisen sinkkioksidiohutkalvon kiteisyyttä. Kuvaajien nähdään olevan lähes identtiset, minkä perusteella voidaan todeta, että sinkkioksidin kiteisyys on molemmissa näytteissä yhtä hyvä. Tämäkin tulos siis vahvistaa aikaisemmin tehtyä havaintoa, että esikäsittely alumiinioksidilla ei sinänsä paranna ohutkalvon ominaisuuksia, se vain mahdollistaa johtavan ohutkalvon

kasvattamisen pienemmällä määrällä syklejä. Sykliä määrän vaikutuksesta ohutkalvon paksuuteen ei kuitenkaan voida tehdä päätelmiä, koska ohutkalvojen paksuuksia ei saatu mitattua.



Kuva 33. Alumiinilla seostettujen näytteiden (17-18) XRD-kuvaajat.

8.2 Sinkin ja alumiinin määrä

Röntgenfluoresenssi mitattiin kahdeksalle näytteelle; piille kasvatetulle sinkkioksidille ja seitsemälle tekstiilille kasvatetulle näytteelle. Koska näytteet olivat erikokoisia, laskettiin kullekin näytteelle sinkin ja alumiinin intensiteetit pinta-alaa kohden tulosten vertailemiseksi. Tulokset on esitetty taulukossa 5. Myös XRF vahvisti sinkki- ja alumiinioksidin esiintymisen näytteissä. Tuloksien perusteella näyttäisi, että tekstiileille kasvatetut ohutkalvot ($> 100 \text{ kcps/cm}^2$) sisältävät piille kasvatettua näytettä ($\approx 17 \text{ kcps/cm}^2$) enemmän sinkkiä pinta-alaa kohden, vaikka syklimäärät ovat samat. Tähän syynä on luultavasti se, että tekstiilin tehollinen pinta-ala on niin paljon suurempi sen kolmiulotteisen rakenteen vuoksi, eli sinkkioksidia pääsee muodostumaan käytännössä suuremmalle pinta-alalle. Tämän vuoksi XRF ei alkuperäisen ajatuksen mukaisesti sovellukaan ohutkalvojen paksuuksien arviointiin.

Mielenkiintoista on myös se, että 1000 ja 1200 sykliä sinkkioksidia sisältävät ohutkalvot ($\approx 150 \text{ kcps/cm}^2$) sisältävät tulosten mukaan huomattavasti vähemmän sinkkiä kuin 600 syklin paksuinen ohutkalvo ($\approx 400 \text{ kcps/cm}^2$), joka on kasvatettu alumiiniok-

sidin päälle. Tämä saattaa mahdollisesti kertoa siitä, että pinnan esikäsitteily alumiini-oksidiilla tekee siitä paljon reaktiivisemman, jonka jälkeen sinkkioksidi pääsee heti alusta alkaen kasvamaan tehokkaasti. Tosin 800 syklin sinkkioksidinäytteellä, kasvatettuna suoraan tekstiilin päälle, sinkin intensiteetti ($\approx 420 \text{ kcps/cm}^2$) on erittäin korkea, mikä on ristiriidassa muiden tuloksien kanssa. Tämä voi kuitenkin aiheutua vain tekstiilin monimutkaisesta rakenteesta, jonka seurauksena tämän näytteen kohdalla mitattu emissio on jostain syystä normaalia voimakkaampaa. Puhtaiden 1000 ja 1200 syklin paksuisten sinkkioksidinäytteiden kohdalla voidaan kuitenkin havaita järjestelmällinen sinkin määrän lisääntyminen, kun syklien määrä kasvaa.

Seuraava huomio on se, että 1,5 s pulssilla ($\approx 120 \text{ kcps/cm}^2$) sinkin intensiteetti jää alhaisemmaksi kuin 2 s pulssilla ($\approx 400 \text{ kcps/cm}^2$). Tämä puolestaan johtuu luultavasti siitä, että pidemmällä pulssipituudella reaktioaika on luonnollisesti pidempi ja lisäksi lähtöaineet ehtivät tunkeutua syvemmälle tekstiiliin, jossa on myös paljon reaktiivisia paikkoja sinkkioksidin kasvamiselle. Näin sinkkioksidia kasvaa enemmän myös tekstiilin sisälle. Lyhempi pulssipituus saattaa siis olla parempi vaihtoehto, koska silloin lähtöaineita ei turhaan kulu tekstiilin sisällä, vaan ne reagoivat tehokkaammin tekstiilin pinnalla. Toisaalta tähänkin löytyy poikkeus, sillä näyte 18 ($\approx 540 \text{ kcps/cm}^2$), joka on kasvatettu 1,5 s pulssilla sisältää tulosten mukaan kaikista eniten sinkkiä.

Taulukko 5. XRF-mittauksien perusteella saadut sinkin ja alumiinin intensiteetit näytteissä.

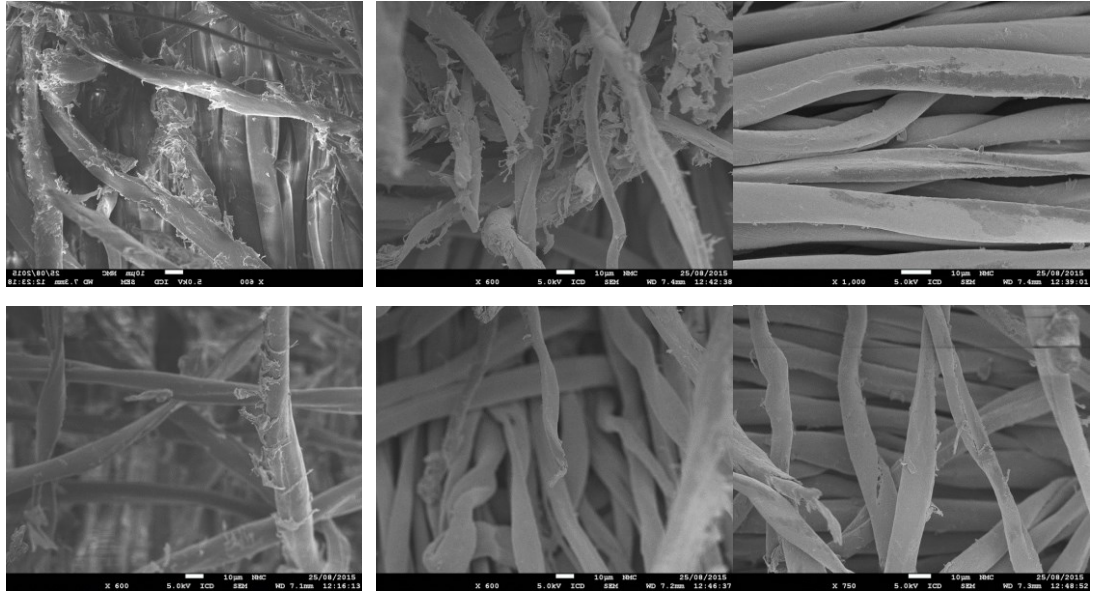
Näyte		Zn (kcps)	Zn (kcps/cm ²)	Al (kcps)	Al (kcps/cm ²)
1	(ZnO) ₆₀₀ piille	93,480	17,571	0,547	0,103
-	(ZnO) ₈₀₀	748,030	425,017	0,220	0,125
3	(ZnO) ₁₀₀₀	296,988	152,302	0,113	0,058
-	(ZnO) ₁₂₀₀	272,813	165,341	0,151	0,092
9	(Al-O) ₅₀ (ZnO) ₆₀₀	589,751	393,167	2,140	1,427
10	(Al-O) ₅₀ (ZnO) ₆₀₀ (1,5s)	280,271	122,926	1,485	0,651
17	(ZnO) ₁₀₀₀ (1,5 s) (1 % Al)	219,447	130,468	0,478	0,880
18	(Al-O) ₅₀ (ZnO) ₆₀₀ (1,5 s) (1 % Al)	872,447	545,279	1,216	0,76

Alumiinin intensiteettien perusteella näkyy, että sitä todella on enemmän alumiinioksidilla esikäsitellyissä ja seostetuissa näytteissä. Tosin näytteillä 9 ja 10 intensiteetit ($\approx 1,4/0,7$ kcps/cm²) eroavat hieman, vaikka teoriassa niiden voisi olettaa olevan täysin samat, sillä alumiinioksidia kasvatettiin kumpaankin näytteeseen samoissa olosuhteissa yhtä monta sykliä. Intensiteettien eroavaisuuteen pinta-alaa kohti voi tulla pientä virhettä näytepalojen pinta-alan määrittämisestä, joka suoritettiin silmämääräisesti viivoittimella. On kuitenkin myös hyvin todennäköistä, että ero johtuu vain tekstiilin moniulotteisesta rakenteesta, jonka seurauksena reagoiminen ei ole samoista olosuhteista huolimatta aina täysin samanlaista. Alumiinia esiintyy jonkin verran epäpuhtautena myös näytteissä, joissa sitä ei kuuluisi olla ja piille kasvatetussa näytteessä jopa yllättävän suuri määrä. XRF tuloksissa ilmeni selvästi jonkin verran epäjärjestelmällisyyttä ja täysin varmoja johtopäätöksiä on vaikea tehdä. Kaiken kaikkiaan XRF-mittausten perusteella saatiin kuitenkin arvokasta tietoa, vaikka se ei näytäkään soveltuvan ohutkalvojen paksuuksien määrittämiseen tekstiilin suuremman tehollisen pinta-alan takia.

8.3 Tekstiilin rakenne

Kuvassa 34 on esitetty SEM-kuvia tekstiilistä. Vasemmassa reunassa olevat kaksi kuvaa ovat pelkästä tekstiilistä ja muut kuvat ovat pinnoitetuista tekstiileistä. Neljä vasemmanpuoleista kuvaa ovat kaikki samalta etäisyydeltä. Kuvien perusteella voidaan arvioida että kuitujen paksuus on melko lähellä 10 mikrometriä. Puhtaan ja pinnoitetun tekstiilin paksuuksien välillä ei näyttäisi juurikaan olevan eroa, mikä on oletettavaakin sillä ohutkalvojen paksuudet ovat oletettavasti noin 100 nanometrin luokkaa eli niiden aiheuttamaa vaikutusta paksuuteen on vaikea havaita. Kuvien perusteella on vaikeaa todistettavasti todeta ohutkalvojen olemassaoloa. Näyttäisi kuitenkin siltä, että pinnoitetut tekstiilikuidut ovat selvästi sileämpiä ja väriltään tasaisempia. Lisäksi oikean yläkulman kuvassa voisi olla mahdollista, että tummempi alue on jäänyt pinnoittumatta ja vaalea alue olisi pinnoittunut. Kuvien avulla saadaan myös tietoa siitä, mikä on kuitujen välinen etäisyys tekstiilirakenteessa. Kuitujen etäisyys ei toki ole vakio, mutta se näyttäisi olevan pienimmilläänkin ainakin

muutamien kymmenien mikrometrien luokkaa, mikä kertoo tekstiilin huokoisuudesta. Huokoisesta rakenteesta johtuen lähtöaineita luultavasti diffundoituu helposti myös tekstiilin pinnan sisäpuolelle kasvatuksen aikana.



Kuva 34. Vasemalla on SEM-kuvat pelkästä tekstiilistä, keskellä sinkkioksidilla päällystetystä tekstiilistä ja oikealla alumiinioksidilla ja sinkkioksidilla päällystetystä tekstiilistä. Kaikki näytteet on sputteroitu kulta/palladium metalliseoksella.

8.4 Sähkönjohtavuus

Heti näytteiden valmistuksen jälkeen pelkällä yleismittarilla pystyttiin selvittämään onko näyte johtava. Yleismittaria apuna käyttäen saatiin siis nopeasti tietoa kasvatuksesta ja pystyttiin selvittämään mikä on riittävä syklimäärä kasvatettaessa johtavia ohutkalvoja tekstiilisubstraatille. Yleismittarin avulla todettiin, että suoraan tekstiilin päälle kasvatetun sinkkioksidikalvon tulee olla ainakin 1000 syklin paksuinen. Kun tekstiilille kasvatettiin ennen sinkkioksidia 50 sykliä alumiinioksidia, saatiin aikaiseksi johtavia ohutkalvoja pienemmällä määrällä syklejä. Tässä tapauksessa 600 sykliä oli riittävä määrä. Tarkemmat resistiivisyydet näytteille määritettiin nelipistemenetelmällä, jossa ensin mitattiin resistanssit ja laskettiin niiden avulla resistiivisyydet. Resistiivisyyksien selvittämiseksi tarvittiin näytteiden paksuudet. Tekstiileille kasvatetuilla näytteillä ohutkalvojen paksuuksien tarkka määrittäminen ei kuitenkaan vielä tämän työn puitteissa onnistunut, sillä tekstiilin pinta on liian epätasainen, jotta

tyypillisesti käytetty XRR-mittaus olisi mahdollinen. Tämän vuoksi resistiivisyyden laskemiseksi käytetyissä paksuuksissa on suuri virheraja, koska paksuudet on arvioitu piille kasvatettujen ohutkalvojen paksuuksien perusteella. Piille kasvatettujen näytteiden paksuudet määritettiin XRR-tulosten perusteella suoralla metodilla. Tekstiileille kasvatetuissa näytteissä, jotka sisälsivät alumiinioksidia, ohutkalvon oletettiin kasvavan normaalista alumiinioksidin päälle. Näytteissä, joita ei käsitelty alumiinioksidilla oletettiin, että 50 ensimmäistä sykliä (alumiinioksidisykliä luku-määrä) diffuntoituu näytteen sisään, jonka jälkeen kasvunopeus on sama kuin piille kasvatetulla sinkkioksidilla. Paksuuden määrittämisen suuren epätarkkuuden vuoksi voikin olla järkevämpää keskittyä vertailemaan näytteille suoraan mitattuja resistanssiarvoja. Tosin sekä resistanssi- että resistiivisyysarvoista on havaittavissa samat trendit. Lisäksi kirjallisuudessa on saatu näytteelle 9 vastaava johtavuusarvo, joka vastaa resistiivisyyden käänteislukua ($\approx 24 \text{ S cm}^{-1}$) [67]. Toisaalta samassa tutkimuksessa saatu konduktanssiarvo ($\approx 0,5 \text{ S cm}^{-1}$) eli resistanssin käänteisluku oli huomattavasti suurempi kuin tässä työssä saatu ($\approx 0,0005 \text{ S cm}^{-1}$).

Resistiivisyydet (ρ) saatiin laskettua mitattujen resistanssien avulla kaavalla $\rho = R \frac{A}{l}$, missä R on mitattujen resistanssien keskiarvo, A on ohutkalvon poikkileikkauksen pinta-ala ja l on jännitemitta-antureiden välinen etäisyys näytteessä. Ohutkalvon poikkileikkauksen pinta-ala saatiin kertomalla näytepalan päädyn pituus (a) ohutkalvon paksuudella (d). Taulukossa 6 on esitetty resistiivisyyksien laskemiseksi tarvittavat arvot eli kunkin näytteen paksuus, resistanssi, jännitejohdinten välinen etäisyys, näytepalan leveys sekä näiden perusteella laskettu resistiivisyys. Kaikille näytteille ei saatu mitattua resistansseja, koska hybridisuperhilat, joissa oli 3 tai 5 hybridisykliä yhdessä superhilajaksossa menettivät sähkönjohtavuutensa nopeasti. Syynä tähän on luultavasti orgaanisten kerrosten epästabiilius. Tarkkaa syytä ei tiedetä, mutta kyse voi olla esimerkiksi kosteuden aiheuttamasta vaikutuksesta. Näytteen 15 avulla kokeiltiin paraneeko hybridisuperhilojen johtavuuden säilyminen, jos hybridisuperhilarakenteen päälle kasvatetaan vielä 50 syklin sinkkioksidikerros suojaksi, mutta tämä ei auttanut asiaa.

Taulukko 6. Näytteiden arvioidut paksuudet, mitatut resistanssit, jännitejohtinten välinen etäisyys ja näytepalojen leveydet.

Näyte			d (10 ⁻⁷ cm)	Resistanssi (Ω)	l (cm)	a (cm)	Resistiivisyys (Ωcm)
Näytesarja 1	3	(ZnO) ₁₀₀₀	162	1588	0,4	0,8	0,052
	4	(ZnO) ₁₀₀₀ (20s)	162	1518	0,3	0,7	0,057
	5	49:1	180	1611	0,3	0,7	0,068
	6	49:3	-	-	-	-	-
	7	49:5	-	-	-	-	-
Näytesarja 2	8	Al-O+(ZnO) ₁₀₀₀	170	3502	0,35	0,7	0,119
	9	Al-O+(ZnO) ₆₀₀	103	2029	0,3	0,6	0,042
	10	Al-O(ZnO) ₆₀₀ (1,5s)	103	870	0,25	0,6	0,022
	11	Al-O+49:1	108	1737	0,3	0,8	0,050
	12	Al-O+49:3	124	1050	0,3	0,6	0,026
	13	Al-O+49:3 (1,5s)	124	434	0,25	0,6	0,013
	14	Al-O+49:5	137	912	0,3	0,6	0,025
	15	Al-O+49:5+(ZnO) ₅₀ (1,5s)	-	-	-	-	-
	16	(Al-O) ₂₀ +(ZnO) ₆₀₀ (1,5s)	103	4938	0,3	0,6	0,102
Näytesarja 3	17	(ZnO) ₁₀₀₀ (1,5 s) (1 % Al)	162	1247	0,2	0,6	0,061
	18	Al-O+(ZnO) ₆₀₀ (1,5s) (1 % Al)	103	34	0,2	0,8	0,001

Taulukosta 6 nähdään, että 1000 syklin sinkkioksidihutkalvoilla sekä 10 (näyte 3) että 20 sekunnin (näyte 4) huuhteluajalla on lähes sama 0,05 Ωcm:n resistiivisyys, mikä kertoo siitä, että 10 sekunnin huuhteluajan pitäisi olla riittävä. Alumiinioksidilla esikäsitellyn 1000 syklin sinkkioksidin (näyte 8) 0,119 Ωcm:n resistiivisyys taas on huomattavasti suurempi kuin ilman esikäsitelyä. Molemmat tulokset ovat yhdenmukaisia XRD-kuvaajien kanssa, joiden perusteella esikäsitellyllä näytteellä oli hieman alhaisempi kiteisyys ja huuhteluajalla taas ei näyttänyt olevan juurikaan vaikutusta kiteisyyteen. Alumiinioksidilla esikäsitellyllä 600 syklin sinkkioksidilla (näyte 9) näyttäisi olevan hieman alhaisempi resistiivisyys (0,042 Ωcm) kuin 1000

syklin näytteillä, mutta toisaalta sillä on hieman korkeampi resistanssi. Huomattavaa on, että lyhyemmällä pulssipituudella samalla koostumuksella (näyte 10) on vielä alhaisempi resistiivisyys ($0,022 \Omega\text{cm}$) ja resistanssi. Tosin tämäkin tulos oli odotettavissa XRD-kuvaajien perusteella.

Alumiinioksidilla esikäsitellyille hybridisuperhiloille (näytteet 11, 12 ja 14) ehdittiin mitata resistanssit ennen johtavuuden katoamista. Mittaustuloksista nähdään, että resistiivisyys ja resistanssi pienenevät orgaanisten kerrosten suhteellisen osuuden kasvaessa ($49:1: 0,050 \rightarrow 49:3: 0,026 \rightarrow 49:5: 0,025 \Omega\text{cm}$). Tämä tarkoittaisi sitä, että orgaaniset kerrokset parantavat materiaalin sähkönjohtavuutta. Resisttiivisyyden aleneminen eli sähkönjohtavuuden kasvaminen johtuu luultavasti siitä, että orgaanisista kerroksista vapautuu epäorgaanisiin kerroksiin varauksenkuljettajia [74]. Hybridisuperhilanäytteissä 12 (49:3) ja 14 (49:5) resistiivisyys on jopa alhaisempi kuin pelkällä sinkkioksidilla. Myös 49:3 hybridisuperhilan kohdalla huomataan, että lyhyemmällä pulssipituudella (1,5 s) sekä resistanssi että resistiivisyys ($0,013 \Omega\text{cm}$) ovat huomattavasti alhaisemmat. Näytteellä, joka esikäsiteltiin 20 alumiinioksidisyklillä (näyte 16) huomataan olevan erittäin korkea resistiivisyys ($0,102 \Omega\text{cm}$), mikä vahvistaa XRD-tulosten kohdalla tehdyt päätelmät siitä, että 20 sykliä ei riitä luomaan sinkkioksidille tarpeeksi hyvää kasvatusalustaa. Alumiinioksidilla seostettujen näytteiden (näytteet 17 ja 18) kohdalla huomataan, että seostaminen laskee oletetusti näytteiden resistanssia ja 600 syklin paksuisen näytteen kohdalla myös resistiivisyyttä, koska näytteessä myös resistanssi laskee merkittävästi. 1000 syklin paksuisessa näytteessä resistanssiarvo laskee huomattavasti vähemmän ja näin seostetun näytteen resistiivisyys on lopulta suurempi kuin vastaavan seostamattoman näytteen.

Kiinteälle substraatille samoissa olosuhteissa kasvatetun 600 syklin paksuisen sinkkioksidinäytteen resistanssiksi mitattiin 647Ω . Arvo on melko lähellä alumiinioksidilla esikäsitellyn 600 syklin paksuisen näytteen (näyte 10) resistanssiarvoa (870Ω). Laskettu resistiivisyys oli $0,015 \Omega\text{cm}$, kun näytteelle 10 vastaava arvo oli $0,022 \Omega\text{cm}$.

Samaa suuruusluokkaa olevat tulokset kertovat, että tekstiileille kasvatetut ohutkalvot käyttäytyvät melko samoin kuin kiinteille substraateille kasvatetut näytteet. Myös aikaisemmissa tutkimuksissa sinkkioksidille on saatu saman suuruusluokan resistiivisyysarvoja.

8.5 Seebeck-vakio

Näytteille mitatut Seebeck-vakiot on esitetty taulukossa 7. Myöskään Seebeck-vakiota ei saatu resistanssin tavoin mitattua aivan kaikille näytteille, hybridisuperhilojen johtavuuden katoamisen seurauksena. Kaiken kaikkiaan saadut Seebeck-vakiot vaikuttavat erittäin kohtuullisilta arvoilta ja ne noudattavat esimerkiksi hybridisuperhilojen kohdalla odotettua trendiä. Osalla näytteistä keskihajonta on melko suuri, mutta kuitenkin vielä sen verran kohtuullinen, että tuloksien perusteella voidaan tehdä johtopäätöksiä eri näytteiden välillä. Tekstiileille kasvatetuilta näytteiltä mitatut arvot ovat lisäksi samaa suuruusluokkaa kiinteälle substraatille kasvatettujen näytteiden kanssa. Kiinteälle substraatille kasvatetulle 600 syklin sinkkioksidinäytteelle Seebeck-vakioksi saatiin $-210 \mu\text{V/K}$, kun tekstiileille kasvatettujen näytteiden vastaavat arvot vaihtelivat -117 ja $-411 \mu\text{V/K:n}$ välillä.

Vertaillen 1000 syklin sinkkioksidinäytteiden Seebeck-vakioita voidaan taas todeta, että näyttäisi siltä, että 10 sekunnin huuhteluaika on riittävä, koska 10 (näyte 3) ja 20 (näyte 4) sekunnin näytteillä on lähes samat arvot ($-255/ -261 \mu\text{V/K}$). Lisäksi huomataan jälleen, että alumiinioksidilla esikäsitellyllä 1000 syklin sinkkioksidinäytteellä (näyte 8) on huonommat ominaisuudet kuin käsittelemättömillä, koska sen Seebeck-vakion itseisarvo on alhaisempi ($-186 \mu\text{V/K}$). Alumiinioksidilla esikäsiteltyjen 600 syklin paksuisten hybridisuperhilanäytteiden (näytteet 11, 12 ja 14) kohdalla huomataan, että Seebeck-vakion itseisarvo pienenee orgaanisten kerrosten suhteellisen osuuden kasvaessa ($49:1: -411 \rightarrow 49:3: -199 \rightarrow 49:5: -136 \mu\text{V/K}$). Seebeck-vakio siis käyttäytyy näiden näytteiden kohdalla samoin kuin resistiivisyys. Tämä johtuu siitä, että resistiivisyyden aleneminen tarkoittaa sähkönjohtavuuden nousua, mikä alentaa Seebeck-vakioita vähentämällä termosähköistä jännitettä. Sinkkioksidinäytteellä,

jossa käytettiin 1,5 s pulssiaikaa 600 syklin kasvattamiseen (näyte 10) näyttäisi olevan alhaisempi Seebeck-vakion itseisarvo ($-146 \mu\text{V/K}$) kuin vastaavalla näytteellä 2 s pulssilla (näyte 9) ($-322 \mu\text{V/K}$). Tämä johtuu näytteen 10 alhaisemmasta resistanssista. Alumiinilla seostetuilla näytteillä (näytteet 17 ja 18) Seebeck-arvot ovat hieman alhaisempia kuin ei seostamattomilla näytteillä. Erityisesti 600 syklin paksuisella seostetulla näytteellä (näyte 18) Seebeck-vakion arvon aleneminen on kuitenkin varsin pieni verrattuna aiemmin havaittuun laskuun resistiivisyydessä.

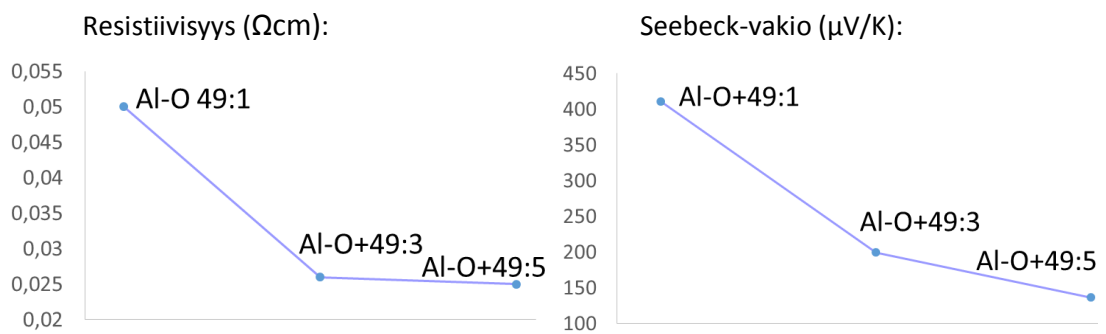
Taulukko 7. Näytteille mitatut Seebeck-vakiot.

		Näyte	Seebeck-vakio ($\mu\text{V/K}$)
Näytesarja 1	3	(ZnO) ₁₀₀₀	-255 ± 1
	4	(ZnO) ₁₀₀₀ (20s)	-261 ± 66
	5	49:1	-162 ± 1
	6	49:3	-
	7	49:5	-
Näytesarja 2	8	Al-O+(ZnO) ₁₀₀₀	-186 ± 38
	9	Al-O+(ZnO) ₆₀₀	-322 ± 14
	10	Al-O+(ZnO) ₆₀₀ (1,5s)	-146 ± 1
	11	Al-O+49:1	-411 ± 35
	12	Al-O+49:3	-199 ± 1
	13	Al-O+49:3 (1,5s)	-
	14	Al-O+49:5	-136 ± 1
	15	Al-O+49:5+(ZnO) ₅₀ (1,5s)	-
	16	(Al-O) ₂₀ +(ZnO) ₆₀₀ (1,5s)	-138 ± 39
Näytesarja 3	17	(ZnO) ₁₀₀₀ (1,5 s) (1 % Al)	-207 ± 2
	18	Al-O+(ZnO) ₆₀₀ (1,5s) (1 % Al)	-117 ± 1

8.6 Termosähköisten ominaisuuksien yhteenveto

Resistiivisyyksmittauksista saatiin hybridisuperhilojen kohdalla mielenkiintoinen tulos, jonka mukaan resistiivisyys laskee hybridikerroksen paksuuden eli orgaanisten kerrosten lukumäärän lisääntyessä. Orgaanisten kerrosten olisi voinut odottaa lisäävän

resistiivisyyttä, mutta päinvastainen tulos on tietysti vain positiivinen termosähköisten sovellusten kannalta, sillä sähköjohtavuuden halutaan olevan mahdollisimman korkea. Resisttiivisyyden aleneminen aiheutuu luultavasti varauksenkuljettajista, joita orgaaninen kerros luovuttaa epäorgaaniseen kerrokseen. Seebeck-vakiot seurasivat odotetusti resistiivisyyttä eli sähköjohtavuuden kasvaessa Seebeck-vakion arvo aleni. Alumiinioksidilla esikäsiteltyjen hybridisuperhilojen resistiivisyysarvojen ja Seebeck-vakioiden käyttäytyminen on esitetty kuvassa 35. Eri näytteiden vertailemisen helpottamiseksi laskettiin näytteille vielä tehokertoimet, jotka kuvaavat näytteen termosähköistä tehoa. Tehokertoimet saatiin kertomalla resistiivisyyden käänteisluku Seebeck-vakion neliöllä. Kaikkien näytteiden resistanssit, resistiivisyydet, Seebeck-vakiot ja lasketut tehokertoimet on esitetty taulukossa 8.



Kuva 35. Alumiinioksidilla esikäsiteltyjen hybridisuperhilojen resistiivisyysarvojen ja Seebeck-vakioiden käyttäytyminen.

Taulukon 8 tuloksia vertaillen tulee kuitenkin muistaa, että resistiivisyysarvot ovat melko epäluotettavia, mikä tietysti vaikuttaa myös tehokertoimiin. Suuruusluokaltaan sekä resistanssi-, resistiivisyys- että Seebeck-vakioiden arvot vaikuttavat olevan todenmukaisia. Tehokertoimien perusteella näyttäisi, että alumiinioksidilla esikäsitellyillä näytteillä olisi paremmat termosähköiset ominaisuudet. Selvästi korkein tehokerroin saatiin alumiinilla seostetulla 600 syklin paksuiselle näytteelle (näyte 18) ($136,89 \cdot 10^{-7} \text{ W}/(\text{cmK}^2)$), jolla oli erittäin pieni resistiivisyys. Arvo vaikuttaa kuitenkin jopa liian korkealta verrattuna muihin näytteisiin, joilla tehokertoimet olivat alle $35 \cdot 10^{-7} \text{ W}/(\text{cmK}^2)$. Seuraavaksi korkein tehokertoimen arvo havaittiin alumiinioksidilla esikäsitellyllä 49:1 hybridisuperhilalla (näyte 11) ($33,71 \cdot 10^{-7} \text{ W}/(\text{cmK}^2)$), jolla on puhdasta sinkkioksidiaakin korkeampi arvo. Tälle

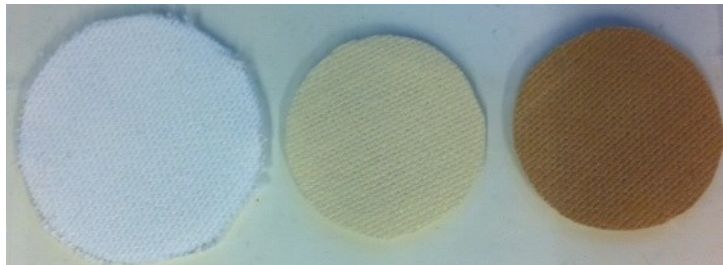
näytteelle korkea tehokerroin aiheutuu korkeasta Seebeck-vakiosta. Tosin sen resistanssiarvokin on varsin kohtuullinen. Kaiken kaikkiaan kasvatettujen näytteiden mitattuja termosähköisiä ominaisuuksia tulee tulkita varoen ja ne vaativat vielä lisää tutkimusta lopullisten johtopäätösten tekemiseksi. Saatujen tuloksien perusteella nähdään kuitenkin hybridisuperhilojen, seostamisen ja 1,5 s pulssin positiivinen eli alentava vaikutus resistanssiin. Seostettujen näytteiden kohdalla on tärkeää huomata, että Seebeck-vakiot pienenevät suhteellisen vähän verrattuna seostamattomiin, mutta muuten samanlaisiin näytteisiin. Hybridisuperhiloilla Seebeck-vakiot pienenevät suhteessa hieman enemmän.

Taulukko 8. Näytteiden termosähköiset ominaisuudet.

		Näyte	Resistanssi (Ω)	Resistiivisyys (Ωcm)	Seebeck ($\mu\text{V/K}$)	Tehokerroin ($10^{-7} \text{ W}/(\text{cmK}^2)$)
Näytesarja 1	3	(ZnO) ₁₀₀₀	1588	0,052	- 255 ± 1	12,52
	4	(ZnO) ₁₀₀₀ (20s)	1518	0,057	- 261 ± 66	11,94
	5	49:1	1611	0,068	- 162 ± 1	3,85
	6	49:3	-	-	-	-
	7	49:5	-	-	-	-
Näytesarja 2	8	Al-O+(ZnO) ₁₀₀₀	3502	0,119	- 186 ± 38	2,92
	9	Al-O+(ZnO) ₆₀₀	2029	0,042	- 322 ± 14	24,67
	10	Al-O(ZnO) ₆₀₀ (1,5s)	870	0,022	- 146 ± 1	9,63
	11	Al-O+49:1	1737	0,050	- 411 ± 35	33,71
	12	Al-O+49:3	1052	0,026	-199 ± 0,4	15,23
	13	Al-O+49:3 (1,5s)	434	0,013	-	-
	14	Al-O+49:5	912	0,025	- 136 ± 1	7,40
	15	Al-O+49:5+(ZnO) ₅₀ (1,5s)	1195	0,044	-	-
	16	(Al-O) ₂₀ +(ZnO) ₆₀₀	4938	0,102	- 138 ± 39	1,87
Näytesarja 3	17	(ZnO) ₁₀₀₀ (1,5 s) (1 % Al)	1247	0,061	- 207 ± 2	7,02
	18	Al-O+(ZnO) ₆₀₀ (1,5s) (1 % Al)	34	0,001	- 117 ± 1	136,89

8.7 Ulkonäkö sekä kosteuden ja mekaanisen rasituksen kestävyys

Tekstiilin ulkonäkö eli käytännössä sen väri muuttui kasvatuksien seurauksena. Kuvassa 36 on esitetty vasemmalla käsittelemätön tekstiili, keskellä pelkällä sinkkioksidilla päällystetty tekstiili ja oikealla hybridiohutkalvolla päällystetty tekstiili. Sinkkioksidilla päällystämisen jälkeen tekstiili värjäytyy vaalean beigeiksi, mutta orgaanisten kerrosten ollessa mukana on värinmuutos huomattavasti voimakkaampi. Osa tekstiilin värjäytymisestä aiheutui kasvatuksissa käytetystä korkeasta lämpötilasta. Myös kasvatusaika vaikutti tekstiilin värjäytymiseen, sillä mitä kauemmin tekstiili joutui olemaan reaktorissa, sitä enemmän se värjäytyi.



Kuva 36. Tekstiili ennen kasvatusta, sinkkioksidi kasvatuksen jälkeen ja hybridikasvatuksen jälkeen.

Kosteudenkestävyystestissä ensimmäisen liotuksen jälkeen molemmat näytteet johtivat enää vain yksittäisissä kohdissa ja yleismittarin näyttämä resistanssi oli huomattavasti korkeampi. Toisen samanlaisen liotuksen jälkeen näytteet eivät johtaneet enää ollenkaan. Testin perusteella voidaan siis päätellä, että sinkkioksidilla päällystetyt tekstiilit eivät kestä kosteutta kovin hyvin. Myös testattaessa yleismittarilla mekaanisen rasituksen kestävyttä havaittiin resistanssin kasvu jokaisen rasituskokeen jälkeen. Näytteiden sähkönjohtokyky kuitenkin säilyi kaikkien testivaiheiden yli eli ohutkalvojen mekaaninen kestävyys on selvästi parempi kuin kosteudensietokyky. Mekaanisen rasitustestin lopuksi näytteiden resistanssit mitattiin samoin kuin aiemmin varsinaisilta näytteiltä. Saadut resistiivisyystulokset ja näytteiden vertailutulokset ennen mekaanista rasitusta on esitetty taulukossa 9.

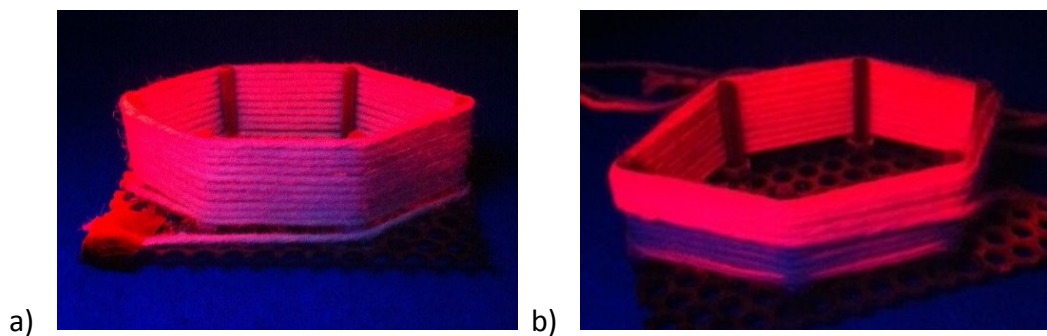
Taulukko 9. Resistiivisyydetulokset ennen mekaanista räsitusta ja sen jälkeen.

	Näyte	Resistanssi (Ω)	d	l/ a	Resistiivisyys (Ωcm)
Ennen mekaanista rasitusta	Al-O+(ZnO) ₆₀₀ (1,5s)	870	103	0,25/ 0,6	0,022
	(ZnO) ₁₀₀₀ (20s)	1518	162	0,3/ 0,7	0,057
	49:1	1611	180	0,3/ 0,7	0,068
Mekaanisen rasituksen jälkeen	Al-O+(ZnO) ₆₀₀ (1,5s)	2766	103	0,3/ 0,9	0,855
	(ZnO) ₁₀₀₀ (20s)	3389	162	0,2/ 0,6	0,165
	49:1	1943	180	0,2/ 0,8	0,140

Taulukon 9 perusteella nähdään, että kaikkien kolmen näytteen resistiivisyydet ovat kasvaneet selkeästi. Ehkä hieman yllättävänä tuloksena saatiin, että 1000 syklin paksuisen ohutkalvon resistiivisyys kasvaa huomattavasti vähemmän kuin alumiinioksidipohjaisella 600 syklin ohutkalvolla. Olisi voinut olettaa, että vähemmän syklejä sisältävä kalvo olisi ohuempi ja kestäisi paremmin mekaanista räsitusta, mutta ehkä tämä kertookin siitä, että pienempi syklien määrä ei ole suoraan verrannollinen ohutkalvon paksuuteen. Toisaalta ehkä 1000 syklin paksuisella ohutkalvolla onkin paremmat mekaaniset ominaisuudet, koska lähtöaineita pääsee ilman alumiinioksidiesikäsittelyä diffundoitumaan enemmän tekstiiliin sisään, jossa ne voivat parantaa tekstiilin rakennetta. Tosin on otettava huomioon, että mekaaninen räsituskoetehtiin käsin ja myös hieman erikokoisille näytteille, jolloin systemaattisuus ei ole taattua. Tulokset antavat kuitenkin suuntaa siitä miten pinnoitteet käyttäytyvät tekstiileillä. Toinen merkittävä tulos havaitaan vertailemalla 1000 syklin paksuisen puhtaan sinkkioksidinäytteen ja 49:1 hybridisuperhilanäytteen resistanssi- ja resistiivisyysarvoja. Hybridisuperhilan resistanssi ja resistiivisyys kasvavat selvästi vähemmän kuin puhtaalla sinkkioksidilla. Tämä kertoo siitä, että orgaaniset kerrokset parantavat odotetusti näytteet mekaanisia ominaisuuksia.

8.8 Langalle kasvattaminen

Ensimmäiset langoille tehtyt luminesoivat kasvatukset tehtiin lyhyille langanpätkille ja niiden perusteella todettiin, että ohutkalvo kasvaa melko hyvin ja tasaisesti langalle. Seuraavaksi testattiin lankakerälle ja erilaisille lankamytyille kasvattamista. Kasvatusten perusteella huomattiin, että sisemmät kerrokset eivät päällystyneet kovin hyvin. Tämän perusteella langalle rakennettiin pidike, jonka avulla lankaa saatiin kerittyä siististi yksikerroksisesti. Samalla telineellä testattiin kasvattamista myös kaksikerroksiselle langalle kiertämällä lankaa kaksikierrosta telineen ympäri. Kuvat näistä kasvatuksista on esitetty kuvassa 37.



Kuva 37. a) Yksikerroksisen langan luminesenssi. b) Kaksikerroksisen langan luminesenssi.

Kuvien perusteella huomataan, että yksikerroksinen lanka luminesoi tasaisesti kaikkialta, kun taas kaksikerroksisen langan tapauksessa alempi lanka on selvästi jäänyt päällystymättä siltä puolelta, jolta se oli peitetty. Kuvassa 37b luminesoimattoman (eli sinertävän) langan osan päältä on siis poistettu ulompi lankakerros. Näiden kasvatusten perusteella tehtiin johtopäätös, että langan tulisi olla reaktorissa yksikerroksisesti aseteltuna tasaisen kasvun saavuttamiseksi. Tämän seurauksena kerralla saatava päällystetty lankamäärä jää melko pieneksi.

Myös sinkkioksidia kasvatettaessa pienille langanpätkille tehtiin ensin testikasvatuksia, joiden avulla kokeiltiin kuinka monta sykliä sinkkioksidia langan päällystäminen johtavaksi vaatii. Testikasvatusten perusteella myös lanka näytti vaativan 1000 sykliä. Yleismittarin perusteella 600 sykliä teki langasta johtavan pienissä osissa, mutta 1000 syklillä saatiin luultavasti aikaiseksi yhtenäinen

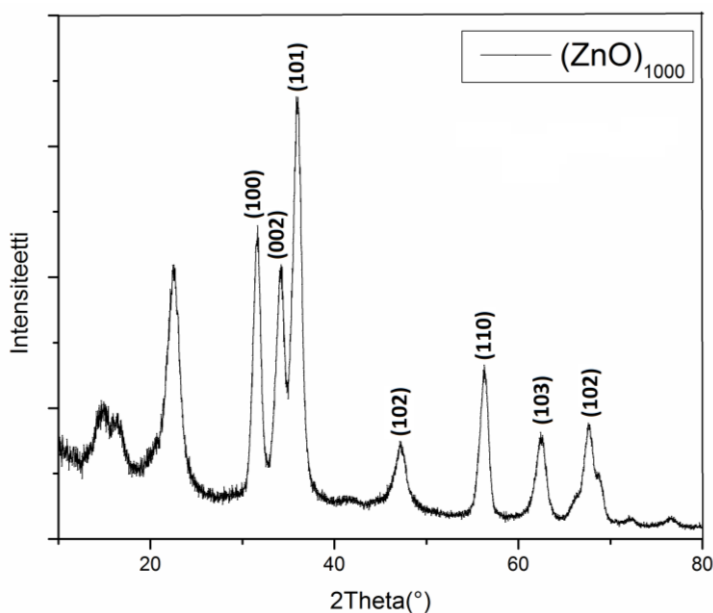
sinkkioksidikerros ja langanpätkä johti yhtenäisesti päästä päähän. Johtavuus tosin vaihteli aina hieman eri mittauskerroilla. Välillä lanka johti yhtenä pätkänä, välillä pienemmissä osissa. Viikkojen kuluessa lanka menetti johtavuutensa lähes kokonaan. Luultavasti osasyynä on langan rakenne, jossa on käytännössä irrallisia kuituja hieman kietoutuneena toisiinsa. Rakenne ei siis ole kovin tiivis eikä pysyvä. 1000 syklillä päällystetyltä langalta onnistuttiin mittaamaan resistanssi samalla menetelmällä kuin tekstiileille kasvatetuiltakin näytteiltä. Seebeck-vakiosta ei onnistuttu saamaan järkevää arvoa. Mitattu resistanssi langalle kasvatetulle sinkkioksidille oli korkea, noin 5900 Ω .

Seuraavaksi kasvatettiin 1000 sykliä sinkkioksidia langalle, joka kiedottiin sitä varten suunniteltuun telineeseen, jossa lankakerrokset olivat irrallaan toisistaan. Teline suunniteltiin ja valmistettiin yhteistyössä ARTSin DI Jussi Mikkosen ja tohtori-koulutettava Riikka Townsendarin kanssa. Lankaa tuli noin kolme metriä ja kasvatuksen jälkeen lanka johti yhtenä osana päästä päähän yleismittarilla mitattaessa. Päällystetty lanka oli hieman värjäytynyt tummemmaksi tekstiilisubstraattien tavoin ja lanka oli myös hieman jäykemmän oloista kuin ennen päällystystä. Johtavasta langasta neulottiin pieni tilkku, joka säilytti johtavuutensa. Päällystys kesti siis ainakin neulomisesta aiheutuvan mekaanisen rasituksen. Lisäksi neulottiin aivan pieni tilkku, jolta mitattiin resistanssi. Resistanssiarvoksi saatiin noin 5804 Ω , joka on lähes sama pelkän langan resistanssiarvon (5900 Ω) kanssa. Tämä oli odotettavissa oleva tulos, koska langoille kasvatettiin sama määrä sinkkioksidia samoilla kasvatusparametreilla. Tulos kertoo myös siitä, että langalla kasvatetulla sinkkioksidilla vaikuttaisi olevan ainakin suhteellisen hyvät mekaaniset ominaisuudet, koska sen resistanssi ei kasvanut neulomisesta aiheutuvan mekaanisen rasituksen aikana. Kasvatuksessa käytetty teline ja neulottu tilkku on esitetty kuvassa 38. Myös tilkussa havaittiin johtavuuden häviämistä viikkojen kuluessa.



Kuva 38. Langalle kasvattamisessa käytetty teline ja johtavasta langasta neulottu tilkku.

Resistanssimittauksien lisäksi lankaa karakterisoitiin XRD:n avulla. Pulveridiffraktometrillä onnistuttiin mittaamaan tilkusta XRD-kuvaaja, jossa näkyi selvästi samat, niin puuvillasta kuin sinkkioksidistakin aiheutuvat heijastukset, kuin tekstiileillekin kasvatetuissa näytteissä. XRD-kuvaaja on esitetty kuvassa 39. Kuvan avulla saatiin todistettua, että sinkkioksidi kasvaa myös puuvillalangalle kiteisenä yhdisteenä. Kuvan perusteella sinkkioksidi näyttää vielä olevan melko hyvin kiteytyneenä.



Kuva 39. 1000 syklillä sinkkioksidia päällystetystä langasta neulotun tilkun XRD-kuvaaja.

9 Yhteenveto ja johtopäätökset

Työn tavoitteiden mukaisesti työssä suoritettujen mittausten perusteella voidaan todeta, että sinkkioksidin kasvattaminen sekä puuvillatekstiilille että -langalle onnistui. Niin XRD, XRF kuin SEM-mittauksetkin tukevat tätä johtopäätöstä. XRD:n avulla todistettiin, että näytteet sisältävät kiteistä sinkkioksidia. XRD-kuvaajissa huomattiin tekstiilinäytteissä myös orgaanisten kerrosten aiheuttama kiteisyyden heikkeneminen sekä lyhyemmän pulssipituuden (1,5 s) positiivinen vaikutus kiteisyyteen. SEM-kuvien avulla saatiin selville tekstiilikuitujen likimääräinen paksuus ja rakenteen huokoisuus, mikä mahdollistaa lähtöaineiden diffuusion tekstiilin sisään. XRD- ja XRF-tuloksien perusteella saatiin lisäksi arvokasta tietoa pulssipituuksista. Näyttäisi vahvasti siltä, että aikaisempiin tutkimuksiin nähden erittäin lyhyt 10 sekunnin huuhtelu-aika on riittävä. Mielenkiintoinen havainto oli myös se, että lyhyempi pulssipituus (1,5 s) näyttäisi tuottavan parempia ominaisuuksia ohutkalvolle. Tämä voi liittyä siihen, että lyhyemmällä pulssilla lähtöaineet eivät diffundoidu niin paljon tekstiilin sisään, vaan reagoivat tehokkaammin näytteen pinnalla. Työn perusteella optimaalisiksi pulssipituuksiksi sinkkioksidin kasvattamisessa tekstiilille määritettiin sekä dietyylisinkille että vedelle 1,5 s ja vastaavasti huuhteluajoiksi 10 s.

Kasvatusten perusteella suoraan käsittelemättömälle tekstiilille kasvatettujen sinkkioksidinäytteiden tulee olla vähintään 1000 syklin paksuisia ollakseen johtavia. Esikäsittelemällä tekstiili 50 syklillä alumiinioksidia, saadaan johtava ohutkalvo aikaiseksi jo 600 syklillä. Nämä tulokset kertovat tekstiilin eroavan yleisesti käytetyistä kiinteistä substraateista. Tyypillisesti esimerkiksi piille saadaan 600 sinkkioksidisyklillä jo täysin tasalaatuinen ohutkalvo. Tekstiilisubstraatin voidaan siis todeta vaikeuttavan yhtenäisen ohutkalvon kasvattamista. Työssä saatujen tuloksien perusteella voidaan tehdä johtopäätös, että ohutkalvot eivät kasva tekstiileille yhtä hyvin toistettavasti kuin kiinteille substraateille. Tästä kertoo joidenkin tuloksien kohdalla havaittavat epäjärjestelmällisyydet. Syynä on luultavasti tekstiilien monimutkainen kolmiulotteinen rakenne, jossa lähtöaineilla on lukemattomia paikkoja reagoida.

Termosähköisten ominaisuuksien perusteella näyttäisi, että hybridisuperhilat ja seostetut näytteet ovat potentiaalisimpia yhdistettä termosähköisiksi materiaaleiksi. Lisäksi lyhyemmällä pulssipituudella saatiin näytteiden resistansseja huomattavasti alhaisemmiksi. Sähköisten mittausten soveltaminen tekstiileille on kuitenkin melko epävarmaa, joten saatuja tuloksia pitää tulkita varoen ja tämä selittää myös osittaista epäjohtonmukaisuutta saaduissa tuloksissa. Saadut mittaustulokset olivat kuitenkin samaa suuruusluokkaa aikaisemmissa tutkimuksissa saatujen sinkkioksidin tuloksien kanssa. Vertaamalla sähköisten mittauksien tuloksia kiinteille substraateille kasvatettujen sinkkioksidien tuloksien kanssa voitiin myös todeta, että tekstiilille kasvatetun sinkkioksidin ominaisuudet eivät ainakaan merkittävästi näytä eroavan näistä. Tekstiilinäytteiden käytännönominaisuuksia tutkittaessa huomattiin, että näytteiden kosteudensietokyky ei ollut kovin hyvä, mutta ne sietivät jossain määrin mekaanista rasitusta menettämättä sähkönjohtavuuttaan. Merkittävä löytö olivat hybridisuperhilan paremmat mekaaniset ominaisuudet, jotka johtuvat joustavista orgaanisista kerroksista rakenteessa. Tekstiilien ulkonäön kannalta tekstiilien värjäytyminen kasvatuksissa on tietysti huono asia.

Kaiken kaikkiaan työn tavoitteet täyttyivät hyvin. Sekä tekstiilille että langalle onnistuttiin kasvattamaan kiteistä oksidihutkalvoa. Sinkkioksidin kasvattamiselle tekstiilille löydettiin toimivat kasvatusparametrit ja lisäksi rakennetta onnistuttiin seostamaan ja muokkaamaan hybridisuperhilaksi. Saatujen tuloksien perusteella todettiin, että tekstiileille kasvattaminen eroaa melko paljon kiinteille substraateille kasvattamisesta, mutta saatujen tuloksien perusteella kasvatettujen näytteiden termosähköiset ominaisuudet ovat kuitenkin melko lähellä kiinteille substraateille kasvatettuja näytteitä. Tekstiilisubtraatti ei siis välttämättä vaikuta niin paljon itse ohutkalvon ominaisuuksiin, mutta kasvuprosessi on hyvin erilainen. Tosin hybridisuperhilojen kohdalla havaittua johtavuuden häviämistä ei tyypillisesti havaita kiinteillä substraateilla eli tekstiilin huokoisella rakenteella voi olla kuitenkin jonkinlainen vaikutus ominaisuuksiin. Aihe vaatii tosin vielä lisää suuremman mittakaavan tutkimusta tuloksien vahvistamiseksi.

10 Jatkotutkimusehdotukset

ALD:n soveltaminen suoraan tekstiileille on varsin uusi tutkimuskohde, joten siihen liittyen löytyy vielä paljon tutkittavaa. Kuten työssä aiemmin todettiin, kasvatusparametrejä on luultavasti mahdollista optimoida edelleen parempien ominaisuuksien saavuttamiseksi. Lisäksi tekstiilien monimutkaisen rakenteen vuoksi kasvatusten toistettavuutta tulisi testata suuremmissa määrin. Termosähköisten ominaisuuksien kannalta merkittävää olisi kehittää tekstiilien kanssa paremmin toimivia mittausmenetelmiä ja tietysti termosähköisen suorituskyvyn perusteellinen arvioiminen vaatii myös näytteiden lämmönjohtavuuden mittaamisen. Olisi myös tärkeää saada tietoa tekstiileille kasvatettujen ohutkalvojen paksuuksista ja kasvunopeuksista. Tämä auttaisi selvittämään myös näytteiden resistiivisyydet huomattavasti tarkemmin. Ylipäänsä tekstiilien karakterisointimenetelmät ovat vielä melko vähäiset, joten niiden laajentaminen ja kehittäminen nopeuttaisi ALD:n ja tekstiilien välisten ilmiöiden selvittämistä.

Lähteet

1. Nag, A., Shubha, V., Oxide thermoelectric materials: A Structure-property relationship, *J. Electron. Mater.* **43** (2014) 962-977.
2. Tritt, T. M., Subramanian, M. A. Thermoelectric materials, phenomena, and applications: A Bird's Eye View, *MRS Bull.* **31** (2006) 188-198.
3. Zheng, X. F., Liu, C. X., Yan, Y. Y., Wang, Q., A review of thermoelectrics research – Recent developments and potentials for sustainable and renewable energy applications, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **32** (2014) 486-503.
4. Tritt, T. M., Thermoelectric phenomena, materials, and applications, *Annu. Rev. Mater. Res.* **41** (2011) 433-448.
5. Mixture, S., Edwards, D., High-temperature oxide thermoelectrics, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **91** (2008) 24-27.
6. Wu, N. Y., Development and processing of p-type oxide thermoelectric materials, Väitöskirja, Danmarks Tekniske Universitet, Denmark, 2014, 128s.
7. Rowe, D. M., Modules, systems and applications in Thermoelectrics, CRC Press, 2012, ISBN 9781439874721.
8. Snyder, G. J., Toberer, E. S., Complex thermoelectric materials, *Nat. Mater.* **7** (2008) 105-114.
9. Walia, S., Balendhran, S., Nili, H., Zhuiykov, S., Rosengarten, G., Wang, Q. H., Bhaskaran, M., Sriram, S., Strano, M. S., Kalantar-zadeh, K., Transition metal oxides – Thermoelectric properties, *Prog. Mater. Sci.* **58** (2013) 1443-1489.
10. Bahk, J.-H., Fnag, H., Yazawa, K., Shakouri, A., Flexible thermoelectric materials and device optimization for wearable energy harvesting, *J. Mater. Chem. C* **3** (2015) 10362-10374.
11. Lemonnier, S., Goupil, C., Noudem, J., Guilmeau, E., All oxide thermoelectric devices: Comparison between conventional and “unileg” architecture, *J. ECT*, “6th European Conference on Thermoelectrics” online-proceedings (2008) O-26 (1-4).
12. Nemoto, T., Iida, T., Sato, J., Sakamoto, T., Hirayama, N., Nakajima, T., Takanashi, Y., Development of an Mg₂Si unileg thermoelectric module using durable Sb-doped Mg₂Si legs, *J. Electron. Mater.* **42** (2013) 2192-2197.

13. Fergus, J. W., Oxide materials for high temperature thermoelectric energy conversion, *J. Eur. Ceram. Soc.* **32** (2012) 525-540.
14. Rowe, D. M., Min, G., Design theory of thermoelectric modules for electrical power generation, *Proc.-Sci. Meas. Technol.* **143** (1996) 351-356.
15. Loureiro, J., Santos, J. R., Nogueira, A., Wyczisk, F., Divay, L., Reparaz, S., Alzina, F., Torres, C. M. S., Cuffe, J., Montemor, F., Martins, R., Ferreira, I., Nanostructured p-type Cr/V₂O₅ thin films with boosted thermoelectric properties, *J. Mater. Chem. A* **2** (2014) 6456-6462.
16. Ohta, H., Sugiura, K., Koumoto, K., Recent progress in oxide thermoelectric materials: p-Type Ca₃Co₄O₉ and n-Type SrTiO₃⁻, *Inorg. Chem.* **47** (2008) 8429-8436.
17. Tsubota, T., Ohtaki, M., Eguchi, K., Arai, H., Thermoelectric properties of Al-doped ZnO as a promising oxide material for high-temperature thermoelectric conversion, *J. Mater. Chem.* **7** (1997) 85-90.
18. Fan, P., Zheng, Z.-H., Li, Y.-Z., Lin, Q.-Y., Luo, J.-T., Liang, G.-X., Cai, D.-P., Ye, F., Low-cost flexible thin film thermoelectric generator on zinc based thermoelectric materials, *Appl. Phys. Lett.* **106** (2015) 073901 (1-4).
19. Rowe, D. M., Bhandari, C. M., Modern thermoelectrics, Reston Publishing Company, 1983, 157s.
20. Hung, L. T., Nong, N. V., Linderöth, S., Pryds, N., Segmentation of low-cost high efficiency oxide-based thermoelectric materials, *Phys. Status Solidi A* **212** (2015) 767-774.
21. Ohtaki, M., Oxide thermoelectric materials for heat-to-electricity direct energy conversion, Kyushu University Global COE Program Novel Carbon Resources Sciences Newsletter, 2010.05.
22. Zappa, D., Dapola, S., Faglia, G., Comini, E., Ferroni, M., Soldano, C., Ferrari, V., Sberveglieri, G., Integration of ZnO and CuO nanowires into a thermoelectric module, *Beilstein J. Nanotechnol.* **5** (2014) 927-936.
23. Tokura, Y., Correlated-electron physics in transition-metal oxides, *Phys. Today* (2003) 50-55.
24. Terasaki, I., Shibusaki, S., Yoshida, S., Kobayashi, W., Spin state control of the perovskite Rh/Co oxides, *Materials* **3** (2010) 786-799.
25. Shin, W., Murayama, N., High performance p-type thermoelectric oxide based on NiO, *Mater. Lett.* **45** (2000) 302-306.

26. Anonyymi, Pearson Chemistry, Media Library, High-spin and low-spin complexes,
http://wpscms.pearsoncmg.com/au_hss_brown_chemistry_1/57/14649/3750390.cw/-/3750424/index.html, 9.8.2015.
27. Ohtaki, M., Tsubota, T., Eguchi, K., Arai, H., High-temperature thermoelectric properties of $(\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}$, *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 1816-1818.
28. Tynell, T., Yamauchi, H., Karppinen, M., Hybrid inorganic-organic superlattice structures with atomic layer deposition/ molecular layer deposition, *J. Vac. Sci. Technol. A* **32** (2014) 01A105 (1-5).
29. Anonyymi, Bonding in complexes of d-block metal ions – Crystal Field theory,
<http://www.slideserve.com/daria-fleming/bonding-in-complexes-of-d-block-metal-ions-crystal-field-theory>, 8.9.2015.
30. Nong, N. V., Pryds, N., Linderöth, S., Ohtaki, M., Enhancement of the thermoelectric performance of p-type layered oxide $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ through heavy doping and metallic nanoinclusions, *Adv. Mater.* **23** (2011) 2484-2490.
31. Tang, G. D., Guo, H. H., Yang, T., Zhang, D. W., Xu, X. N., Wang, L. Y., Wang, Z. H., Wen, H. H., Zhang, Z. D., Du, Y. W., Anisotropic thermopower and magnetothermopower in a misfit-layered calcium cobaltite, *Appl. Phys. Lett.* **98** (2011) 202109 (1-3).
32. Kobayashi, W., Tamura, W., Terasaki, I., Thermal conductivity of thermoelectric rhodium oxides measured by a modified Harman method, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) 074606 (1-3).
33. Shibusaki, S., Nakano, T., Terasaki, I., Yubuta, K., Kajitani, T., Transport properties of the layered Rh oxide $\text{K}_{0.49}\text{RhO}_2$, *J. Phys. Condens. Mater.* (2010) 115603 (1-5).
34. Kim, S. J., Noh, S.-Y., Kargar, A., Wang, D., Graham, G. W., Pan, X., In situ TEM observation of the structural transformation of rutile TiO_2 nanowire during electrochemical lithiation, *Chem. Commun.* **50** (2014) 9932-9935.
35. Peintinger, M. F., Kratz, M. J., Bredow, T., Quantum-chemical study of stable, meta-stable and high-pressure alumina polymorphs and aluminum hydroxides, *J. Mater. Chem. A* **2** (2014) 13143-13158.

36. Premkumar, P. A., Toeller, M., Adelmann, C., Meersschaut, J., Franquet, A., Richard, O., Tielens, H., Brijs, B., Moussa, A., Conard, T., Bender, H., Schaekers, M., Kittl, J. A., Jurczak, M., Elshocht, S., NiO thin films synthesized by atomic layer deposition using Ni(dmamb)₂ and ozone as precursors, *Chem. Vap. Deposition* **18** (2012) 61-69.
37. Zhai, P., Yi, Q., Jian, J., Wang, H., Song, P., Dong, C., Lu, X., Sun, Y., Zhao, J., Dai, X., Lou, Y., Zou, G., Transparent p-type epitaxial thin films of nickel oxide, *Chem. Commun.* **50** (2014) 1854-1856.
38. Magyari-Köpe, B., Park, S. G., Lee, H.-D., Nishi, Y., First principles calculations of oxygen vacancy-ordering effects in resistance change memory materials incorporating binary transition metal oxides, *J. Mater. Sci* **47** (2012) 7498-7514.
39. Chen, X., Parker, D., Du, M.-H., Singh, D. J., Potential thermoelectric performance of hole-doped Cu₂O, *New J. Phys.* **15** (2013) 043029 (1-13).
40. Alnes, M. E., Transparent conducting oxides by atomic layer deposition, Väitöskirja, University of Oslo, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Oslo, 2015.
41. Gattinoni, C., Michaelides, A., Atomistic details of oxide surfaces and surface oxidation: the example of copper and its oxides, *Surf. Sci. Rep.* **70** (2015) 424-447.
42. Lee, S. W., Lee, Y. S., Heo, J., Siah, S. C., Chua, D., Brandt, R. E., Kim, S. B., Mailoa, J. P., Buonassisi, T., Gordon, R. G., Improved Cu₂O-based solar cells using atomic layer deposition to control the Cu oxidation state at the p-n junction, *Adv. Energy Mater.* **4** (2014) 1301916 (1-7).
43. Dagotto, E., When oxides meet face to face, *Science* **16** (2007) 1076-1077.
44. Rieth, M., Schommers, W., Handbook of theoretical and computational nanotechnology, 1st ed., CA, USA: American Scientific Publisher, 2006, 5000 s., ISBN 158883042X.
45. Nurnur, J., Böttner, H., Lambrecht, A., Thermoelectric micro-device: Interplay of highly effective thin film materials and technologies compatibility, *Thermoelectrics* **22** (2003) 655-660.

46. Lu, H. L., Scarel, G., Li, X. L., Fanciulli, M., Thin MnO and NiO films grown using atomic layer deposition from ethylcyclopentadienyl type of precursors, *J. Cryst. Growth* **310** (2008) 5464-5468.
47. Anonyymi, Stanford University, Nanoscale Prototyping Laboratory, Atomic Layer Deposition, <http://npl-web.stanford.edu/archive/energy/micro-fuel-cell/sofc/electrode/ald/>, 8.9.2015.
48. Alnes, M. E., Monakhov, E., Fjellvåg, H., Nilsen, O., Atomic layer deposition of copper oxide using copper(II) acetylacetonate and ozone, *Chem. Vap. Deposition* **18** (2012) 173-178.
49. Törndahl, T., Ottonsson, M., Carlsson, J.-O., Growth of copper(I) nitride by ALD using copper(II) hexafluoroacetylacetonate, water, and ammonia as precursors, *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006) 146-151.
50. Törndahl, T., Atomic layer deposition of copper, copper(I) oxide and copper(I) nitride on oxide substrates, Väitöskirja, Acta Universitatis Upsaliensis, Uppsala, 2004, 66s.
51. Dhakal, D., Waechtler, T., Schulz, S., E., Gessner, T., Lang, H., Mothes, R., Tuchscherer, A., Surface chemistry of a Cu(I) beta-diketonate precursor and the atomic layer deposition of Cu₂O on SiO₂ studied by x-ray photoelectron spectroscopy, *J. Vac. Sci. Technol. A* **32** (2014) 1-9.
52. Kim, H., Lee, M. Y., Kim, S.-H., Bae, S. I., Ko, K. Y., Kim, H., Kwon, K.-W., Hwang, J.-H., Lee, D.-J., Highly-conformal p-type copper(I) oxide (Cu₂O) thin films by atomic layer deposition using a fluorine-free amino-alkoxide precursor, *Appl. Surf. Sci.* **349** (2015) 673-682.
53. Anonyymi, Nextreme, Thin film thermoelectric power generation, <http://edge.rit.edu/content/P08451/public/Nextreme%20Thin%20Film%20TEG%20Paper>, 9.9.2015.
54. Anonyymi, Laird technologies, Thin Film Thermoelectric handbook, 2012, 20s.
55. Böttner, H., Chen, G., Venkatasubramanian, R., Aspects of thin-film superlattice thermoelectric materials, devices, and applications, *MRS Bull.* **31** (2006) 211-217.
56. Meijer, G., Makinwa, K., Pertijs, M., Smart sensor systems: Emerging technologies and applications, John Wiley & Sons, 2014, 296 s., ISBN 9780470686003.

57. Mizoshiri, M., Mikami, M., Ozaki, K., Kobayashi, K., Thin-film thermoelectric modules for power generation focused solar light, *J. Electron Mater.* **41** (2012) 1713-1719.
58. Zheng, X. F., Liu, C. X., Yan, Y. Y., Wang, Q., A review of thermoelectrics research – Recent developments and potentials for sustainable and renewable energy applications, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **32** (2014) 486-503.
59. Böttner, H., Micropelt miniaturized thermoelectric devices: Small size, high cooling power densities, short response time, *24th International Conference on Thermoelectrics*, Clemson University, USA, 2005, 8 s.
60. Mizoshiri, M., Mikami, M., Ozaki, K., Thermal-photovoltaic hybrid solar generator using thin-film thermoelectric modules, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** (2012) 06FL07 (1-5).
61. Sasaki, T., Hybrid solar cells harness the thermoelectric effect, http://www.gov-online.go.jp/eng/publicity/book/hlj/html/201212/201212_07.html, 9.9.2015.
62. Yang, Y., Wei, X.-J., Liu, J., Suitability of a thermoelectric power generator for implantable medical electronic devices, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** (2007) 5790-5800.
63. Jeong, M., Han, S., Co-Sb- and Zn-Sb-based thin-film thermoelectric modules for temperature sensors, *Sensor. Mater* **27** (2015) 87-96.
64. Anonyymi, SKS Goup, termoelementtitekniikka, http://www.sks.fi/www/_lampotila-anturit&id=skssensors-termoelementit, 5.9.15.
65. Parsons, G. N., Atanasov, S. E., Dandley, E. C., Devine, C. K., Gong, B., Jur, J. S., Lee, K., Oldham, C. J., Peng, Q., Spagnola, J. C., Williams, P. S., Mechanisms and reactions during atomic layer deposition on polymers, *Coordin. Chem. Rev.* **257** (2013) 3323-3331.
66. Jur, J. S., Parsons, G. N., Nanoscale ceramic surface modification of textiles by atomic layer deposition, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **91** (2012) 24-27.
67. Jur, J. S., Sweet III, W., J., Oldham, C. J., Parsons, G. N., Atomic layer deposition of conductive coatings on cotton, paper, and synthetic fibers: Conductivity analysis and functional chemical sensing using “all-fiber” capacitors, *Adv. Funct. Mater.* **21** (2011) 1993-2002.

68. Niemelä, J.-P., Giri, A., Hopkins, P. E. & Karppinen, M., Ultra-low thermal conductivity in TiO₂:C superlattices, *J. Mater. Chem. A* **3** (2015) 11527-11532.
69. Lee, K., Jur, J. S., Kim, D. H., Parsons, G. N., Mechanisms for hydrophilic/hydrophobic wetting transitions on cellulose cotton fibers coated using Al₂O₃ atomic layer deposition, *J. Vac. Sci. Technol. A* **30** (2012) 01A163 (1-7).
70. Sweet III, W. J., Oldham, C., J., Parsons, G. N., Conductivity and touch-sensor application for atomic layer deposition ZnO and Al:ZnO on nylon nonwoven fiber mats, *J. Vac. Sci. Technol. A* **33** (2015) 01A117 (1-11).
71. Tynell, T., Giri, A., Gaskins, J., Hopkins, P. E., Mele, P., Miyazaki, K. & Karppinen M., Efficiently suppressed thermal conductivity in ZnO thin films via periodic introduction of organic layers, *J. Mater. Chem. A* **2** (2014) 12150-12152.
72. Tynell, T., Terasaki, I., Yamauchi, H., Karppinen, M., Thermoelectric characteristics of (Zn,Al)O/ hydroquinone superlattices, *J. Mater. Chem. A* **1** (2013) 13619-13624.
73. Giedraityte, Z., Sundberg, P., Karppinen, M., Flexible inorganic-organic thin film phosphors by ALD/MLD, *J. Mater. Chem. C*, painossa.
74. DuMont, J. W. & George, S. M., Pyrolysis of alucone molecular layer deposition films studied using in situ transmission Fourier transform infrared spectroscopy, *J. Phys. Chem. C* (2015) 1-10.